U. B. = Stadt- u. Landes- / Chem. Inst. Erlangen

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

127. BAND

DRITTES UND VIERTES HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1944

Z. anal. Chem.

Band 127

Inhaltsverzeichnis

Heft 3 u. 4

Originalabhandlungen

Seite

Rasin-Streden, R. und **Müller-Gamillscheg, Maria,** Potentiometrische Schnellbestimmung von Cer und Ceriterden in Cereisen, Cermischmetall und cerithaltigem Material (mit 2 Abbildungen) . . 81

Rasin-Streden, R., Betriebsmethoden zur quantitativen Bestimmung von Neodym und Praseodym in Ceriterdengemischen auf optischem Wege (mit 4 Abbildungen) 97

Richter, F., Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R. II. Teil (mit 2 Abbildungen) 113

Mitoff, D. und **Schaaf, E.,** Die Anwendung der „Wahlelektrode" zur Bestimmung von Anionen in wäßriger Lösung (mit 3 Abbildungen) 139

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Neßler-Reagens (A. P. Vanselow) 143

Prüfung auf Phosphorsäure (F. K. Pittman) 144

Reaktion anorganischer Ionen mit Salicylaldoxim (J. F. Flagg und N. H. Furman) 144

Oberflächenaktive Körper als Mittel zum Absetzen des Niederschlages (Ch. M. Alter und D. S. Thomas) 145

Verwendung von Netzmitteln bei Glasbüretten (W. H. White) . . 145

Herstellung von Asbestfiltern (B. L. Kaspin) 145

Gas-Waschvorrichtung (W. R. Rinelli und K. S. Willson) [mit 1 Abbildung] 145

Tragbare Saugpumpe (R. C. Hockett) 146

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Maßanalytische Bestimmung von Mangan, Chrom und Nickel in legierten Stählen aus einer Einwage (L. Silverman und O. Gates) 146

Bestimmung von Rhenium in Molybdänglanz (C. F. Hiskey und V. W. Meloche) 146

Bestimmung kleiner Mengen Ruthenium (W. J. Rogers, F. E. Beamish und D. S. Russell) 147

Bestimmung von Schwefel (J. B. Lewis. R. St. Gibbs und F. B. Clardy) 147

Bestimmung von Fluor (A. Langer) 148

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Tüpfelanalyse von Heilmitteln (O. Frehden und K. Fürst. O. Frehden und Chen-Hua Huang. D. Ganassini) 148

Maßanalytische Bestimmung von Rotenon (H. A. Jones. H. A. Jones und J. J. T. Graham) 150

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Technische Öle (C. G. Ludeman. H. Lamprey, E. E. Sommer und A. D. Kiffer) 150

Fortsetzung III. Umschlagseite

Potentiometrische Schnellbestimmung von Cer und Ceriterden in Cereisen, Cermischmetall und cerithaltigem Material.

Von

Robert Rasin-Streden und Maria Müller-Gamillscheg.

Aus dem analytischen Laboratorium der Treibacher Chemische Werke A.-G., Treibach, Kärnten.

[Eingegangen am 23. Dezember 1943.]

Die in den Industrielaboratorien gebräuchliche Untersuchung von Cer- und Ceritmetallen, den entsprechenden Ausgangsstoffen sowie den Zwischen- und Endprodukten erstreckt sich hauptsächlich auf die Bestimmung von Ceroxyd und Ceritoxyd, also CeO_2 und „ZeO_2", wobei unter letzterem das Gemisch der Oxyde von Ce, La, Nd und Pr verstanden wird. Bei der üblichen Untersuchungsmethode werden die Ceritmetalle in schwach saurer Lösung als Oxalate abgeschieden, diese zu Oxyden verglüht und als Ceritoxydgemisch zur Auswage gebracht. Aus diesem Oxydgewicht wird durch einen Faktor, der aus den Atomgewichten und der relativen Menge der einzelnen anwesenden Oxyde rechnerisch ermittelt wurde, die Menge „Ceritmetall" (Ze) berechnet. Zur Bestimmung des Ceroxyds bzw. des Cers werden die geglühten Oxyde in mäßig verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Oxydation zur vierwertigen Stufe durch Zusatz eines Reduktionsmittels titrimetrisch bestimmt. Von den hierbei üblichen Verfahren seien nur das bekannte Verfahren von G. v. Knorre[1] — Oxydation mit Ammoniumperoxydisulfat in saurer Lösung und Titration von CerIV mit Wasserstoffperoxyd und Kaliumpermanganat — sowie jenes von Ph. E. Browning und H. E. Palmer[2] — Oxydation mit Kaliumcyanoferrat(III)-Lösung in alkalischer Lösung und Titration des gebildeten Kaliumcyanoferrates(II) mit $KMnO_4$ — als Beispiele der Oxydation in saurer bzw. alkalischer Lösung hervorgehoben.

Als Schnellmethode ist dieses übliche Verfahren jedoch wenig geeignet, da es Längen aufweist, die den Zeitaufwand beträchtlich werden lassen. Der Versuch, eine Methode auszuarbeiten, die wesentlich rascher zum Ziele führt, hatte nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn es gelang, die

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **10**, 685, 717 (1897). Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 1924 (1900); vgl. diese Ztschrft. **42**, 448 (1903); **93**, 145 (1933). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **59**, 71 (1908); vgl. diese Ztschrft. **58**, 360 (1919).

Längen zu kürzen oder durch eine geänderte Arbeitsweise zu umgehen. Diese Längen sind:

1. Der Oxalatniederschlag soll längere Zeit, möglichst über Nacht, abstehen.

2. Das Oxalat muß wenigstens zweimal je ½ Stde. bei 950—1000° bis zur Gewichtskonstanz geglüht werden (in dieser Zeit ist die zweimalige Abkühldauer für die Porzellantiegel noch nicht enthalten).

3. Die Cer-Bestimmung wird in dem geglühten Oxyd ausgeführt. Das Auflösen des Oxyds in Schwefelsäure nimmt ebenfalls geraume Zeit in Anspruch, insbesondere, wenn der Cer-Gehalt im Oxyd hoch ist.

Es war deshalb unser Bestreben:

1. Die Bedingungen für die Oxalatfällung so zu wählen, daß die Fällung schon in kurzer Zeit quantitativ wird;

2. das Verglühen des Oxalates zu Oxyd zu umgehen und

3. die Cer-Bestimmung, wenn möglich, direkt aus der Ausgangslösung oder zumindest doch ohne den Umweg über das Oxyd durchzuführen.

Als hierfür geeignetes Verfahren erschien uns die titrimetrische Bestimmung der den Erden im Oxalatniederschlag äquivalenten Menge Oxalsäure. Diese Methode wurde von G. Krüß und A. Loose[1]) versucht, und von F. Stolba[2]), W. Gibbs[3]) und B. Brauner[4]) zur Bestimmung des mittleren Atomgewichtes der seltenen Erden in Fraktionsreihen verwendet. In neuerer Zeit haben u. a. G. Jantsch und H. Gawalowski[5]) von ihr mit Erfolg Gebrauch gemacht.

Zur Klärung der Verhältnisse und zur Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen wurden zunächst Versuchsreihen mit reinen Lösungen von La-, Ce-, Pr- und Nd-Salzen von genau ermitteltem Gehalt angestellt. Später wurden Gemische der einzelnen Erdlösungen untersucht, die den Verhältnissen der Praxis (Cermetall, Ceritmetall usw.) möglichst angepaßt waren.

Von den beiden gebräuchlichen Methoden der Oxalattitration — direkte Bestimmung der an die Erden gebundenen Oxalsäureäquivalente oder Fällung mit überschüssiger Oxalsäure und Bestimmung der unverbrauchten Oxalsäure (Resttitration) — entschieden wir uns für das Verfahren der direkten Titration, da wir erstens die Fällung der Oxalate bei Siedehitze vornehmen und im Anschluß noch kurze Zeit kochen und zweitens einen aliquoten Teil des gefällten Oxalates für die Cerbestimmung benötigen, wie später ausführlicher dargelegt wird.

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **4**, 161 (1893). — [2]) Sitzungsber. d. kgl. Böhm. Gesellsch. d. Wiss. 1879, S. 11 u. 1882. — [3]) Americ. Chem. Journ. **15**, 546 (1893). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **34**, 207 (1903). — [5]) Diese Ztschrft. **107**, 389 (1936).

Von den Stammlösungen wurden abgemessene Volumina in schwach saurer Lösung mit Oxalsäure in der Siedehitze gefällt; nach entsprechender Wartezeit wurde filtriert und mit kaltem Wasser bis zur Oxalsäurefreiheit des ablaufenden Waschwassers gewaschen. Dann wurde der Niederschlag vom Filter in das Fällungsbecherglas zurückgespritzt; die am Filter haftenden Niederschlagsreste wurden mit warmer Schwefelsäure (1:1) gelöst. Hierauf erfolgte die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure-Äquivalente, zunächst mit Kaliumpermanganat, später jedoch ausschließlich auf potentiometrischem Wege mit Ce^{IV}-Sulfat. Bei diesen Versuchen wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

1. Die Fällung ist um so schneller quantitativ, je gröber das ausfallende Oxalat ist. Während in neutralen Lösungen der Niederschlag fast schleimig ausfällt, wird er um so gröber krystallin, je höher die Anfangsacidität bei der Fällung liegt. Selbstverständlich kommt man hierbei an eine Grenze der Acidität, die nicht überschritten werden darf, da sonst die Fällung nicht mehr quantitativ wird. Als beste Säurekonzentration hat sich bei unseren Versuchen 1 *ccm* konz. Salzsäure auf je 100 *ccm* Gesamtvolumen bewährt. Der bei dieser Acidität erhaltene Niederschlag setzt sich in einigen Minuten ab und ist leicht filtrier- und auswaschbar. Bei kleineren und kleinsten Mengen Erden muß man selbstredend mit der Säurekonzentration stark herabgehen und die Wartezeiten entsprechend verlängern (siehe Versuchsteil Seite 90/91). Die Filtration erfolgt am besten über ein Schleicher & Schüll-Blaubandfilter. Die Verwendung von Glassintertiegeln bzw. Nutschen hat sich nicht bewährt, da diese nach wenigen Bestimmungen verstopft sind und dann schlecht filtrieren.

2. Bei unseren Untersuchungen traten zuweilen Oxalat-Niederschläge auf, die sich nicht oxalsäurefrei waschen ließen. Selbst nach 15—20maligem Waschen war noch immer Oxalsäure im ablaufenden Waschwasser nachzuweisen. Die Titration solcher Niederschläge ergab teils zu hohe, teils zu niedrige Werte.

Aus diesem Verhalten muß geschlossen werden, daß hier keine formelreinen Niederschläge vorliegen, sondern solche, die entweder mehr Oxalsäure (Doppeloxalate) oder weniger (Oxalochloride, Oxalosulfate) enthalten als dem Äquivalent entspricht. Beim Auswaschprozeß geht dann entweder vermutlich infolge anderer Löslichkeitsverhältnisse dieser Produkte oder vielleicht infolge sekundärer Umwandlungsprozesse Oxalsäure in das Waschwasser und wird so der darauffolgenden Titration entzogen.

Wurde hingegen die Fällung umgekehrt vorgenommen, indem man die Erdlösung entsprechender Acidität in dünnem Strahle in die kochende Oxalsäurelösung fließen ließ und das Kochen nach beendeter Fällung noch 1—2 Min. unter Rühren fortsetzte, so war der Niederschlag stets einwandfrei zu filtrieren und auszuwaschen. Ein zwei- oder höchstens dreimaliges

Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser genügte, um die überschüssige Oxalsäure restlos zu entfernen. Die Ergebnisse der Titration stimmten dann ausgezeichnet mit jenen der gravimetrischen Bestimmung überein. Durch diese umgekehrte Fällung, die bereits von W. Gibbs[1]) angegeben wurde, scheinen daher annähernd formelreine Niederschläge erzielt zu werden.

3. Die zur Fällung der Erden üblicherweise angewendete Menge an kalt gesättigter Oxalsäurelösung ist meist viel zu hoch und daher unnötig. Wenn man die in Punkt 1 angegebene Acidität einhält, ist für 1 *g* Erdelement eine Menge von 50 *ccm* kalt gesättigter Oxalsäurelösung, verdünnt mit Wasser auf 200 *ccm*, in jedem Falle ein hinreichender Überschuß.

4. Cerhaltige Oxalatniederschläge lassen sich mit Kaliumpermanganat nicht genau titrieren, da neben der Oxalsäure stets etwas dreiwertiges Cer zu vierwertigem mitoxydiert wird. Es ist dann der Titrationsendpunkt infolge der auftretenden Gelbfärbung kaum zu erkennen und es werden ungenaue Werte erzielt. G. v. Knorre[2]) hat bei seiner titrimetrischen Ce^{IV}-Bestimmung diesem Umstand offenbar Rechnung getragen, da er bei der Rücktitration des überschüssigen Wasserstoffperoxyds mit $KMnO_4$ sehr verdünnte Permanganatlösung anwendet und den Überschuß an H_2O_2 klein hält, so daß zum Zurücktitrieren nur sehr wenig $KMnO_4$ gebraucht wird. Da im cerithaltigem Material das Cer stets in größeren Prozentgehalten vorhanden ist, so war damit für uns die Notwendigkeit gegeben, ein anderes Oxydationsmittel für die Oxalsäure zu suchen, wenn nicht die Methode in den allermeisten Fällen unanwendbar sein sollte. Es wurde als Oxydationsmittel für die Oxalsäure deshalb Ce^{IV}-sulfat-Lösung[3]) verwendet und die Bestimmung potentiometrisch durchgeführt.

Die Titration erfolgt bei Anwesenheit von Salzsäure bei 80—90° mit 0,1 n Ce^{IV}-sulfat-Lösung. Als Bezugselektrode wird eine Normal-Kalomelelektrode, als Indikatorelektrode ein blanker Platindraht verwendet. Man erhält unter diesen Bedingungen schnelle und genaue Potentialeinstellung. Das Umschlagspotential liegt bei etwa + 800 mVolt. Der große Potentialsprung erlaubt auch die Anwendung der Methode des entgegengehaltenen Umschlagspotentials[4]), wodurch die Titration sehr vereinfacht wird und an Schnelligkeit gewinnt. Die Verwendung der potentiometrischen Titration mit Ce^{IV}-sulfat bringt zwei klare Vorteile. Erstens wird vorhandenes Ce^{III}-Ion vom Ce^{IV}-Ion der Maßlösung nicht angegriffen, stört also die Oxalsäuretitration nicht; zweitens wird die Erkennung des Titrationsendpunktes nicht wie bei der Permanganattitration durch die Eigenfarbe der Pr- bzw. Nd-Ionen, namentlich bei höheren Konzentrationen der letzteren, gestört.

---

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) Vgl. Erich Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl., S. 175 bis 176 (1932). — [4]) Vgl. Erich Müller, a. a. O., S. 87.

5. Das Cer muß vor der Oxalsäurefällung unbedingt in der dreiwertigen Stufe vorliegen — gegebenenfalls ist vor der Fällung mit schwefliger Säure zu reduzieren — da CeIV bei der Oxalatfällung nicht vollständig zu CeIII reduziert wird und zum Teil als CeIV-oxalat in den Niederschlag gelangt. Nach dem Lösen des Oxalatniederschlages wirkt es dann zersetzend auf die äquivalente Menge Oxalsäure ein, und man erhält in einem solchen Falle stets zu niedrige Werte.

6. Die Methode von G. v. Knorre zur Bestimmung des Cers in Gegenwart der Ceriterden, die bei genauer Einhaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen sehr zuverlässige Werte ergibt, hat zwei Nachteile. Der eine ist der, daß der richtige Reaktionsablauf auf einen verhältnismäßig engen Aciditätsspielraum beschränkt ist, da einerseits bei zu geringer Acidität leicht basische CerIV-verbindungen ausfallen, andererseits bei zu hoher Acidität sich aus dem Ammoniumperoxydisulfat Wasserstoffperoxyd bilden kann, das reduzierend auf das vierwertige Cer wirkt. Außerdem muß die Erhitzungsdauer genau eingehalten werden, da die Stabilität des gebildeten vierwertigen Cers keineswegs unbegrenzt ist. Der andere Nachteil ist aber, daß als Maßlösung 0,05 n-H_2O_2-Lösung angewendet werden muß, die ihren Titer nahezu stündlich ändert.

Führt man dagegen die Oxydation des dreiwertigen Cers durch Ammoniumperoxydisulfat in Gegenwart eines Silbersalzes als Katalysator durch (wir verwendeten Ag_2SO_4-Lösung) so wird, wie H. H. Willard und Philena Young[1]) und L. Weiß und H. Sieger[2]) gezeigt haben die Bildung des vierwertigen Cers wesentlich beschleunigt und seine Beständigkeit erhöht. Man erzielt, wie unsere Versuche ergaben, auch eine gewisse Erweiterung des Aciditätsspielraums und ist wegen der erhöhten Stabilität des CerIV-Ions nicht mehr so streng an die vorgeschriebene Siededauer gebunden. Die Titration des gebildeten CerIV-Ions führten wir nicht mit Wasserstoffperoxyd, sondern mit 0,1 n-EisenII-sulfatlösung auf potentiometrischem Wege durch. Als Bezugselektrode wurde wiederum die Normal-Kalomelelektrode, als Indikatorelektrode ein blanker Platindraht verwendet. Die Titration selbst wird in schwefelsaurer-phosphorsaurer Lösung in der Kälte durchgeführt. Das Umschlagspotential liegt bei etwa + 720 mVolt. Die Größe des Sprunges gestattet auch hier wieder das Arbeiten mit entgegengeschaltetem Umschlagspotential. EisenII-sulfat hat gegenüber Wasserstoffperoxyd den Vorteil, daß sich der Titer nicht so rasch ändert, namentlich wenn es in CO_2-Atmosphäre aufbewahrt wird; zudem ist eine 0,1 n-EisenII-sulfatlösung in vielen Laboratorien für Zwecke anderer titrimetrischer Bestimmungen (V, Cr usw.) bereits vorrätig.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1379, 1380 (1928). — [2]) Diese Ztschrft. **113**, 305 (1938).

Die Versuche einer direkten Bestimmung von Cer neben Eisen ohne Oxalattrennung ergaben stets zu hohe Cer-Werte. Es wurde daher auch für die Cer-Bestimmung eine Oxalattrennung eingeführt. Arbeitet man nun in der Weise, daß man die Oxalatfällung in Schwefelsäure löst und die Lösung in einem Meßkolben zur Marke auffüllt, so kann man aliquote Teile zur Ze- sowie zur Ce-Bestimmung verwenden und benötigt daher für beide Bestimmungen nur eine Oxalatfällung. Der für die Ce-Bestimmung entnommene Anteil aus dem Meßkolben wird mit NaOH gefällt; der Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen. Dann löst man die Erdhydroyde in Schwefelsäure, oxydiert mit Ammoniumperoxydisulfat und Silbersulfat als Katalysator und titriert mit 0,1 n-EisenII-sulfatlösung potentiometrisch. Von Vorteil hierbei ist, daß man die Ze- und die Ce-Bestimmung gleichzeitig durchführen kann und nicht erst auf das Verglühen bzw. Lösen der geglühten Oxyde zu warten braucht. Übrigens bietet das potentiometrische Bestimmungsverfahren des vierwertigen Cers eine Reihe von Vorteilen gegenüber der Methode von Knorre, so daß man es auch zur Bestimmung des Cers in geglühten Oxyden verwenden wird.

Als wir von der Bestimmung der einzelnen Erd-Ionen zur Untersuchung von Mischungen übergingen, ergab sich zunächst die Schwierigkeit, den rechnerischen Übergang vom Ceritoxyd zum Oxalat zu finden. Während im Oxalatniederschlag alle Ceriterden ausnahmslos dreiwertig auftreten, weisen sie in der Wägungsform durchaus keine Einheitlichkeit auf.

Während Nd und La die Oxyde Nd_2O_3 und La_2O_3 bilden, gibt Pr ein gemischtes Oxyd Pr_6O_{11} und Ce ausschließlich CeO_2. Es kann daher nicht ohne weiteres aus der Oxalsäure auf ein einheitliches Oxyd „ZeO_2“ rechnerisch geschlossen werden. Der rechnerische Übergang ist jedoch leicht gefunden, wenn man von folgender Überlegung ausgeht:

1 *g* La-Element gibt beim Verglühen 1,172 *g* La_2O_3. 2 Atome La benötigen bei der Oxalatfällung 3 Moleküle Oxalsäure. Die Reaktion zwischen Oxalsäure und CerIV-sulfat verläuft nach dem Schema:

$$2\,Ce^{\cdots\cdot} + H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Ce^{\cdots} + 2\,CO_2 + 2\,H^{\cdot}\ ^{1})$$

1000 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung $\left(= \frac{Ce(SO_4)_2}{10}\right)$ entsprechen daher $\frac{H_2C_2O_4}{20}$ *g*.

Es entsprechen weiter

$$2\,La \ldots\ldots 3\,H_2C_2O_4 \text{ oder } \frac{La}{30} \ldots\ldots \frac{H_2C_2O_4}{20}.$$

[1]) Erich Müller, a. a. O., S. 176.

1000 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung entsprechen somit

$$\frac{La}{30} \text{ bzw. } \frac{CeIII}{30}, \frac{Nd}{30}, \frac{Pr}{30}, \frac{Th}{40}.$$

Nachstehende Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der Äquivalente für je 1 *g* Erdelement:

Tabelle I.

g Erdelement	*g* Oxyd	Für 1 *g* Erdelement werden verbraucht	1000 *ccm* $Ce(SO_4)_2$-Lösg. entsprechen *g* Oxyd
1 *g* Ce .	1,229 *g* CeO_2	214,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung	5,74 *g* CeO_2
1 *g* La .	1,172 *g* La_2O_3	216,0 *ccm* „ „	5,43 *g* La_2O_3
1 *g* Pr .	1,209 *g* Pr_6O_{11}	212,9 *ccm* „ „	5,67 *g* Pr_6O_{11}
1 *g* Nd .	1,166 *g* Nd_2O_3	208,0 *ccm* „ „	5,61 *g* Nd_2O_3
1 *g* Th .	1,138 *g* ThO_2	172,2 *ccm* „ „	6,60 *g* ThO_2

Diese Werte sind graphisch in umstehenden Diagrammen aufgetragen. Diagramm 1 (Abb. 15, S. 88) enthält als Abscisse die Prozente Erdelement bei 1 *g* Einwage. Als Ordinaten sind die zugehörigen Gramme Oxyd aufgetragen. Die in Tabelle I in der zweiten Vertikalspalte enthaltenen Oxydwerte sind die Ordinaten über der Abscisse 100% Erdelement. Das Diagramm 2 (Abb. 16, S. 88) enthält wiederum für 1 *g* Einwage als Abscisse die Prozente Erdelement, als Ordinaten die bei der Oxalattitration benötigten Kubikzentimeter 0,1 n-CerIV-sulfat-Lösung. Die in der Tabelle I in der dritten Vertikalspalte angeführten Kubikzentimeter sind wiederum die Ordinaten über der Abscisse 100% Erdelement.

Die Benutzung der Tabelle und der beiden Diagramme wird an folgendem Beispiel erläutert:

Es ist der Faktor für ein Mischmetall üblicher Zusammensetzung zu ermitteln. Das Mischmetall habe folgende angenäherte Zusammensetzung, wobei selbstverständlich nur die Gesamtsumme der Erdelemente berücksichtigt und gleich 100% gesetzt wird:

Ce 50%, Nd 22,5%, Pr 6,5%, La 21%.

Gemäß Tabelle II (S. 88) entsprechen somit 1000 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung 5.638 *g* ZeO_2 bezw. 4,695 *g* Ze. Der Umrechnungsfaktor von ZeO_2 auf Ze ergibt sich zu $\frac{1}{1{,}201} = 0{,}8326$.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Ermittlung dieses Faktors bei Verwendung der beiden Diagramme.

Man nimmt für 1 *g* Erdelement aus Diagramm 1 (Abb. 15) die den Abscissen der Prozentgehalte an Ce, La, Pr, Nd zugehörigen Ordinaten (Oxydgewichte) und addiert diese. Dann entnimmt man aus Diagramm 2 (Abb. 16) wiederum auf dieselbe Art die erforderlichen Kubikzentimeter Maßlösung und addiert diese ebenfalls. Aus den beiden Summen läßt sich

Tabelle II.

1 *g* Mischmetall enthält	gibt *g* Oxyd	verbraucht $Ce(SO_4)_2$-Lösung	somit *ccm* $Ce(SO_4)_2$-Lösung
0,5 *g* Ce	0,615 *g* CeO_2	214 . 0,5	107,0
0,225 *g* Nd	0,262 *g* Nd_2O_3	208 . 0,225	46,8
0,065 *g* Pr	0,078 *g* Pr_6O_{11}	212,9 . 0,065	13,84
0,21 *g* La	0,246 *g* La_2O_3	216 . 0,21	45,36
1 *g* Metall	1,201 *g* Oxyde	—	213,00 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung

Somit verbrauchen 1,201 *g* ZeO_2 213,00 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung.
Daher entsprechen 1000 *ccm* Maßlösung **5,638** *g* ZeO_2,
1 *g* Mischmetall 213,00 *ccm* Maßlösung, somit
1000 *ccm* Maßlösung **4,695** *g* Ze (Ceritmetall).

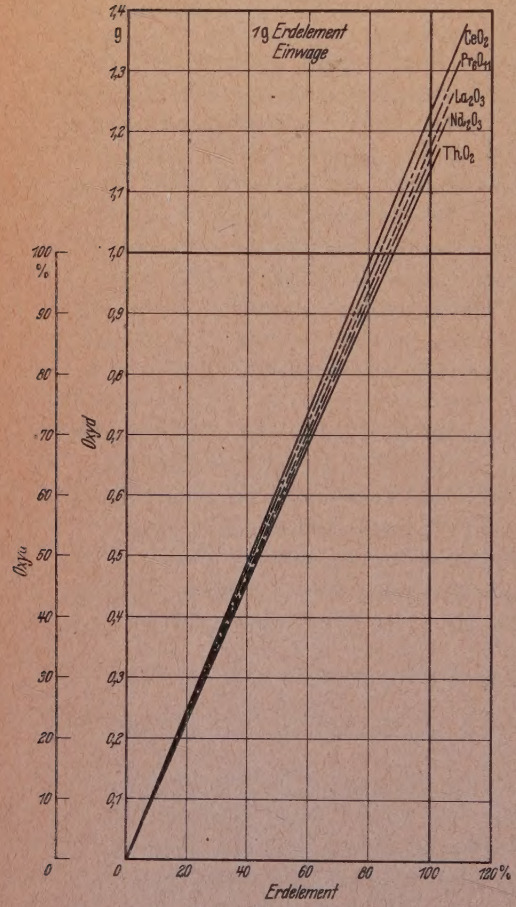


Abb. 15.

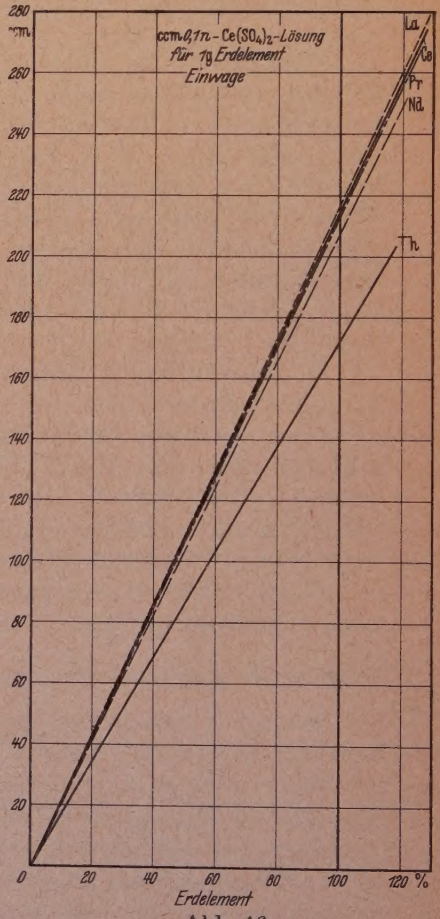


Abb. 16.

der Umrechnungsfaktor ableiten, und zwar mit Hilfe des folgenden Ausdrucks (bezogen auf 1 *g* Metall): 1000 × Gramme Oxyd, geteilt durch Kubikzentimeter Maßlösung. Die Verwendung der Diagramme ermöglicht auch die Ermittlung des Faktors bei Oxydgemischen. Will man z. B. den Faktor für ein Gemisch von 60% CeO_2 und 40% La_2O_3 ermitteln, so sucht man im Diagramm 1 (Abb. 15) auf der Ordinate den Wert von 60% CeO_2 (= 0,6 *g* Oxyd) und ermittelt als zugehörige Abscisse 49% Ce-Element. Dann sucht man zur Ordinate 40% La_2O_3 die Abscisse = 34% La-Element. Nun sucht man in Diagramm 2 (Abb. 16) die entsprechenden Mengen Maßlösung, das sind 105 *ccm* CeIV-Lösung für Ce und 74 *ccm* für Lanthan, insgesamt 179 *ccm*. Für 1 *g* Oxydgemisch werden 179 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung gebraucht. Der Faktor beträgt demnach 5,58 *g* ZeO_2. Die für die Reinelemente ermittelten Faktoren liegen, wie aus der letzten Spalte der Tabelle I (S. 87) hervorgeht und auch aus den Diagrammen ersichtlich ist, mit Ausnahme von Thorium, ziemlich nahe beisammen. Die Differenz zwischen dem Faktor für Cer mit 5,74 und jenem für Lanthan mit 5,42 beträgt ungefähr 6% relativ. Nimmt man den Mittelwert der Faktoren (mit Ausnahme des Th-Faktors), so erhält man einen mittleren Faktor von 5,61 ZeO_2 bzw. 4,71 Ze. Die maximalen Abweichungen von diesem Mittelwert betragen für La etwa 3,4%, für Ce 2,3% relativ. Dies sind die beiden Extremfälle, die also nur dann eintreten können, wenn man ohne Rücksicht auf die relative Zusammensetzung der Ceriterden mit dem mittleren Faktor arbeitet. In der Praxis dürfte dies jedoch niemals oder höchstens für Vorversuche der Fall sein, da man es ja insbesondere bei Betriebsanalysen mit Proben zu tun hat, deren Zusammensetzung im allgemeinen nur wenig variiert. Für diese stets gleichbleibenden Zusammensetzungen können die Faktoren mit hoher Genauigkeit ermittelt werden.

Wie aus Tabelle I (S. 87) ersichtlich ist, hat Thorium einen gänzlich abweichenden Faktor. Da nun Thorium in den in Frage kommenden Legierungen bzw. Zwischenprodukten nicht oder höchstens in sehr geringen Mengen vorhanden ist, kann seine Anwesenheit meist vernachlässigt werden. Hat man jedoch einmal thoriumhaltiges Material zu bearbeiten (Monazitsand), so muß der Th-Gehalt bei Ermittlung des Faktors möglichst genau in Rechnung gestellt werden. Der Faktor für Rein-Ce beträgt 5,74, jener für Rein-Th dagegen 6,60. Ein Ceritgemisch mit 10% Th hat einen Faktor von 5,83, zeigt somit eine Abweichung vom mittleren Faktor von 4 % relativ. Somit ist ein Th-Gehalt von etwa 5% für annähernde Betriebsbestimmungen eben noch tragbar. Aus der Größe des Faktors kann man überdies Schlüsse auf einen ungefähren (größenmäßigen) Th-Gehalt ziehen, wenn die Zusammensetzung der übrigen Erden annähernd bekannt ist. Der Faktor läßt sich leicht auf die Weise ermitteln, daß man in einer Probe zunächst das Oxydgewicht gravimetrisch bestimmt und in einer zweiten Probe den Verbrauch an Maßlösung für die Oxalate fest-

legt. Das ermittelte Oxydgewicht mal 1000, geteilt durch die verbrauchten Kubikzentimeter Maßlösung, beide bezogen auf 1 *g* Metall, ergibt die Möglichkeit zur Berechnung des Faktors. Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse war für unsere Zwecke nur von untergeordnetem Interesse; es erscheint jedoch sicher, daß bei ungefähr bekanntem (auch höherem) Th-Gehalt der Faktor sich mit tragbarer Genauigkeit von Fall zu Fall ermitteln lassen wird.

Die durchgeführten Versuche sowohl mit Lösungsgemischen der Erdmetalle als auch mit Cereisen, Ceritmetall (Mischmetall) und Röstchloriden (Ceritchloriden) zeitigten durchaus befriedigende Ergebnisse. Der Zeitbedarf der Ce- und Ze-Bestimmung beträgt insgesamt etwa 2½ Stdn. und die Genauigkeit genügt sowohl für alle Betriebsansprüche, als auch für etwas höhere Ansprüche, abgesehen natürlich von den Ansprüchen einer Einkaufs- bzw. Verkaufsuntersuchung. Im anschließenden Versuchsteil werden einige zahlenmäßige Belege zu den einzelnen Punkten des allgemeinen Teiles gebracht und genaue Analysenvorschriften für die wichtigsten Stoffe angegeben.

Versuchsteil.

1. Einfluß der Beschaffenheit des Niederschlages auf das Resultat. Zu Punkt 1, Seite 83.

La-Fällung: gegeben 0,1265 *g* La	Beschaffenheit des Niederschlages:	gefunden
	grobkörnig	0,1263 *g* La
	grobkörnig	0,1272 „ „
	fein, schlecht waschbar .	0,1336 „ „
	„ .	0,1332 „ „
	„ .	0,1325 „ „
	grobkörnig mit vorgeschriebener Acidität	0,1260 „ „
		0,1255 „ „
		0,1262 „ „

2. Vergleich zwischen gewöhnlicher und umgekehrter Oxalatfällung. Zu Punkt 2, Seite 83.

a) La-Fällung: gegeben 0,1265 *g* La

gefunden	
gewöhnliche Fällung	umgekehrte Fällung
0,1180 *g* La*)	0,1260 *g* La
0,1253 „ „	0,1268 „ „
0,1250 „ „	0,1259 „ „

*) 20mal gewaschen.

b) Ce-Fällung: gegeben 0,1012 *g* Ce

gewöhnliche Fällung	umgekehrte Fällung
0,099 *g* Ce	0,1021 *g* Ce
0,073 „ „	0,1010 „ „
0,099 „ „	0,1009 „ „

3. Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Erdelement. Zu Punkt 3, Seite 84.

	gegeben	gefunden
a) La-Fällung	0,1265	0,1269
	0,0506	0,0504
	0,0253	0,0258*)
	0,0176	0,0176*)
	0,0127	0,0121*)
	0,0051	0,0055*)
Ce-Fällung	0,025	0,022 *)
	0,013	0,011 *)
	0,005	0,0043*)

*) In den mit *) bezeichneten Fällen wurde die Absetzdauer des Niederschlages von 12 Stunden bis auf 48 Stunden ausgedehnt und gleichzeitig die Acidität stufenweise bis auf minimal 3 Tropfen Salzsäure über Lackmus-Neutralität herabgesetzt. Diese Fälle kommen bei den üblichen Analysen nur selten vor, zeigen aber die grundsätzliche Eignung der Methode auch für geringste Mengen Erden.

4. Zu Punkt 4, Seite 84. Cer-Bestimmung:

	Das Oxalat wurde titriert mit $KMnO_4$	mit $Ce(SO_4)_2$
	gefunden Ce	
gegeben wie 0,1012 *g* Ce	0,0965*)	0,1010
	0,1120	0,1019
	0,090	0,1008

*) Endpunkt schwer zu erkennen, daher in zwei Fällen zu niedrige, in einem Fall wegen Mitoxydation von Ce^{III} zu hohe Werte. Die potentiometrische Bestimmung mit Ce^{IV}-sulfat gibt hingegen richtige Werte.

5. Vergleich der Ce-Bestimmung nach v. Knorre und der Ce-Bestimmung mit EisenII-sulfat.

Knorre	Potentiometrische Bestimmung mit Na-Oxalat	Titration mit H_2O_2, potentiometrisch	Potentiometrische Bestimmung mit $FeSO_4$ nach beschriebener Methode	
2,746 *g* Ce^{IV}/l	2,751	—	2,754*)	2,756**)
2,746 *g* „	2,753	2,744	2,757	2,758
2,756 *g* „	2,752	2,752	2,754	2,756
2,756 *g* „	—	—	2,750	2,752
2,754 *g* „	—	—	2,757	2,758
Mittel: 2,752 *g* Ce^{IV}/l	2,752	2,748	2,754	2,756

*) $FeSO_4$-Lösung wurde auf $KMnO_4$ visuell eingestellt.
**) $FeSO_4$-Lösung wurde auf $Ce(SO_4)_2$ potentiometrisch eingestellt.

Versuche zur Gesamttitration.

a) Lösungsgemisch La + Ce.

Gegeben		Gefunden	
Ce *g*	Ze *g*	Ce *g*	Ze *g*
0,566	0,580	0,566	0,575
		0,566	0,576
		0,558	0,579
		0,562	0,579

Übliche Methode			Beschriebene Methode*)	
Ce g	Ze g	Ce**) g	Ce g	Ze g
b) Zündmetall (Cereisen).				
43,6	80,1	44,2	44,1	79,9
			44,2	80,0
			43,6	79,7
			43,0	79,8
			44,0	79,0
43,2	76,0	—	43,1	75,0
			43,1	75,0
c) Ceritmetall (Mischmetall).				
43,8	88,0	—	44,2	88,0
			44,1	79,8
43,4	73,6	43,9	43,9	73,6
			44,0	73,6
38,4	96,2	38,8	38,8	96,2
			38,8	96,2
			38,8	96,2
d) Ceritchlorid (Röstchlorid).				
25,8	54,0	—	26,5	53,8
			26,5	52,8
25,2	52,7	25,5	25,6	53,0
			25,6	52,8
			25,3	52,5
			25,6	—
25,6	53,6	—	26,4	53,8
			26,0	53,6
			26,3	53,8

*) Die Werte wurden von verschiedenen Bearbeitern beim Ausprobieren der Methode im Laboratorium erzielt.

**) Diese Ce-Werte wurden erhalten, wenn die geglühten Oxyde mit EisenII-sulfat nach der beschriebenen Methode potentiometrisch bestimmt wurden.

Analysenvorschriften.

Schnellbestimmung von Ce und Ze in Cereisen und Ceritmetall.

5 *g* Cereisen oder 5 *g* entfettete Mischmetallbohrspäne werden durch vorsichtiges, allmähliches Eintragen in Brom-Salzsäure gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung des Br-Überschusses gekocht und in einen 500 *ccm*-Meßkolben filtriert, dann wird das Filter mit warmem Wasser ausgewaschen.

Man kühlt ab, füllt zur Marke auf und pipettiert 100 *ccm* der gut durchgemischten Lösung ab (= 1 *g* Einwage). Diese werden in der Hitze tropfenweise mit konz. Salpetersäure versetzt bis Aufhellung der Lösung eintritt. Hierauf setzt man 100 *ccm* kaltes destilliertes Wasser zu und tropft Ammoniak bis zur bleibenden Trübung zu. Diese klärt man eben wieder mit verdünnter Salzsäure. Nun wird für je 100 *ccm* Lösungsvolumen 1 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt und die Lösung zum Sieden erhitzt.

In einem 800 *ccm*-Becherglas verdünnt man 50 *ccm* kalt gesättigte Oxalsäure mit heißem Wasser auf etwa 200 *ccm*, erhitzt zum Sieden und läßt die heiße Erdlösung in dünnem Strahl unter Rühren in die kochende Oxalsäurelösung einlaufen, ohne daß das Kochen unterbrochen wird. Man spült das Becherglas gründlich mit heißem Wasser aus und setzt das Kochen noch einige Minuten unter gutem Rühren fort. Hierauf kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser ab, filtriert durch ein Schleicher & Schüll-Blaubandfilter (12½ *cm*) und wäscht mit kaltem Wasser; am besten wird zur Filtration ein Jenaer Schnellfiltriertrichter verwendet.

Nach dem zweiten Waschen überzeugt man sich dann, daß alle überschüssige Oxalsäure aus dem Niederschlag entfernt ist. Man nimmt etwa 5 *ccm* des ablaufenden Filtrates in ein Reagensglas, setzt verdünnte Schwefelsäure und 1 Tropfen 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung hinzu und erhitzt (nicht kochen!). Es darf kein Verblassen oder gar Verschwinden der Rosafärbung eintreten. Meist reicht ein zweimaliges Waschen aus, durch dreimaliges Auswaschen ist alle Oxalsäure sicher entfernt. Der Niederschlag wird vom Filter in ein kleines Becherglas gespritzt. Zuletzt breitet man das Filter auf einem Uhrglas aus und spritzt die letzten Reste in das Becherglas hinein. Der Niederschlag wird im Becherglas mit etwa 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1) versetzt, wobei er sich vollständig löst. Diese Lösung wird in einem 250 *ccm*-Meßkolben zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt; die für die Ze- und Ce-Bestimmung erforderlichen Volumina werden sogleich abpipettiert. Ein längeres Stehen der Lösung im Kolben begünstigt die Bildung von krystallinen Niederschlägen (Sulfathydrate) und würde dadurch zu Fehlern Anlaß geben.

A. Ze- bzw. ZeO_2-Bestimmung.

25 *ccm* dieser Oxalatlösung (= 0,1 *g* Originaleinwage) werden mit 200 *ccm* heißem Wasser und 20 *ccm* konz. Salzsäure (10 *ccm* je 100 *ccm* Gesamtvolumen) versetzt, auf 80—90° erhitzt und potentiometrisch mit 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert. Als Bezugselektrode dient eine Normal-Kalomelelektrode, als Indikatorelektrode ein blanker Platindraht. Man titriert entweder auf den Potentialsprung, der sehr groß ist, oder man arbeitet mit entgegengeschaltetem Umschlagspotential, indem man von vornherein + 800 mVolt einstellt und titriert, bis die Galvanomaternadel durch Null geht. Der Sprung kommt ziemlich unvermittelt.

Berechnung:

$$\% \text{ Ze} = ccm_{\text{(Cerisulfat)}} \cdot \text{Faktor}_{\text{(Cerisulfat)}} \cdot 4{,}70^{1})$$
$$\% \text{ ZeO}_2 = ccm_{\text{(Cerisulfat)}} \cdot \text{Faktor}_{\text{(Cerisulfat)}} \cdot 5{,}64^{1})$$

B. Ce-Bestimmung.

100 *ccm* der schwefelsauren Oxalatlösung aus dem 250 *ccm*-Meßkolben (= 0,4 *g* Einwage) werden mit frisch bereiteter Natronlauge in geringem Überschuß in der Hitze gefällt und einige Minuten gekocht; nach kurzem Absitzen wird durch ein Schleicher & Schüll-Weißbandfilter (11 *cm*) filtriert und zweimal mit heißem Wasser gewaschen.

Die Hydroxyde werden, wie früher beschrieben, vom Filter gespritzt und mit 20 *ccm* Schwefelsäure (1:4) in einem 600 *ccm*-Becherglas in Lösung gebracht.

Hierauf fügt man 3 *g* $(NH_4)_2S_2O_8$ und 5 *ccm* Ag_2SO_4 (5 *g*/Liter) hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und kocht, bis kein feinblasiger Schaum mehr entsteht. Dann spült man, ohne das Sieden zu unterbrechen, das Uhrglas und die oberen Partien des Becherglases mit heißem Wasser ab und kocht einige Minuten weiter. Schließlich fügt man zu der kochenden Lösung 20 *ccm* Schwefelsäure (1:4) vorsichtig hinzu und kocht noch einige Minuten (höchstens 5 Min.) weiter.

Dann wird die Lösung unter der Wasserleitung abgekühlt, mit 20 *ccm* Phosphorsäure (1:1) und 20 *ccm* Schwefelsäure (1:1) versetzt und potentiometrisch mit gestellter 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung titriert. Bezugs- und Indikatorelektroden sind dieselben wie bei der Oxalattitration. Man sucht entweder den Potentialsprung auf oder arbeitet wiederum mit entgegengeschaltetem Umschlagspotential, indem man ein Potential von + 720 mVolt einstellt und so lange Eisen II-sulfatlösung zusetzt, bis die Galvanometernadel durch Null geht.

Berechnung:

$$\% \text{ Ce} = ccm_{\text{(FeSO}_4\text{)}} \cdot \text{Faktor}_{\text{(FeSO}_4\text{)}} \cdot 1{,}401 \cdot 2{,}5$$
$$\% \text{ CeO}_2 = ccm_{\text{(FeSO}_4\text{)}} \cdot \text{Faktor}_{\text{(FeSO}_4\text{)}} \cdot 1{,}7213 \cdot 2{,}5$$

Schnellbestimmung von Ze und Ce in Ceritchlorid.

Ungefähr 5 *g* Ceritchlorid (in verschlossenem Wägeglas eingewogen) werden in einem kleinen Becherglas mit wenig Wasser übergossen, dann werden 1 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm* verdünnte Salpetersäure (1:4) zugesetzt. Das Lösen erfolgt nach kurzem Kochen. Man filtriert durch ein Faltenfilter in einen 500 *ccm*-Meßkolben und wäscht das Filter mit heißem Wasser aus. Nach Erkalten füllt man den Kolben zur Marke auf und pipettiert 100 *ccm* (= $^1/_5$ der Einwage) ab (da das Chlorid Ca enthalten kann, muß von diesem durch doppelte Ammoniakfällung getrennt werden).

---

[1]) Über die Ermittlung der Faktoren vergleiche Seite 87 ff.

Man setzt ein gleiches Volumen Wasser zu, erhitzt zum Sieden, fällt mit Ammoniak und läßt kurz aufkochen. Nach Absitzen des Niederschlages wird durch ein 12½ *cm*-Filter filtriert und einmal mit heißem Wasser nachgewaschen.

Den Niederschlag spritzt man ins Becherglas zurück, die am Filter haftenden Hydroxydreste löst man mit etwa 10 *ccm* Salzsäure (1:4) durch das Filter und wäscht mit heißem Wasser nach. Die Lösung im Becherglas wird auf 200 *ccm* verdünnt und die Fällung mit Ammoniak, wie eben beschrieben, wiederholt. Die Hydroxyde werden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit wenig schwefliger Säure reduziert, bis die Lösung klar und mehr oder minder farblos ist, auf keinen Fall aber mehr einen gelben Stich zeigt. Man verkocht hierauf den Überschuß an SO_2 und läßt abkühlen. Hierauf versetzt man mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, die man tropfenweise mit Salzsäure eben klärt. Dann wird für je 100 *ccm* Lösungsvolumen 1 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und wie beim Cer-Eisen in die siedende Oxalsäurelösung einfließen gelassen. Die Weiterbehandlung erfolgt wie früher beschrieben.

Bei der Berechnung ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß meist nicht genau 5,000 *g* eingewogen werden konnten, somit sind die erhaltenen Werte noch mit dem Faktor $\frac{5}{\text{Einwage}}$ zu multiplizieren.

Herstellung der 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung.

Unreines Cerdioxyd wird einige Stunden auf dem Sandbad mit konz. Schwefelsäure digeriert. Nach Erkalten gießt man die Masse in kaltes Wasser ein und nutscht das unangegriffene Oxyd ab. Letzteres wird wieder mit Schwefelsäure behandelt usw. Die Cerlösung wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert und siedend mit überschüssiger Oxalsäure gefällt. Das gefällte Oxalat wird abgenutscht, gewaschen, getrocknet und bei 600° in einer Muffel verglüht. Das erhaltene carbonatische Oxyd ist dann leicht in Schwefelsäure löslich und dient zur Herstellung der Maßlösung.

100 *g* CeO_2, bzw. 180 *g* $Ce(SO_4)_2$ rein, werden mit 120 *ccm* konz. Schwefelsäure 1 Stde. bei 80° auf dem Sandbad digeriert. Nach dem Erkalten trägt man die Masse langsam in 2 *l* kaltes Wasser ein und läßt unter häufigem Umrühren einen Tag stehen. Nach dem Absitzen wird die klare Lösung durch ein Faltenfilter in eine 5 *l*-Flasche filtriert. Der ungelöste Rückstand wird abermals mit Schwefelsäure behandelt, in Wasser eingetragen usw. Schließlich wird mit Wasser auf 5 *l* aufgefüllt. Nach 3 Tagen kann der Titer gestellt werden.

Titerstellung der 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung.

0,3000 *g* bei 110° getrocknetes Natriumoxalat löst man in 200 *ccm* heißem Wasser, erwärmt die Lösung auf 80°, setzt 5 *ccm* konz. Salz-

säure zu und läßt $Ce(SO_4)_2$-Lösung bis zum Potentialsprung bei etwa + 800 mVolt einfließen.

Berechnung:

0,3000 *g* Na-Oxalat verbrauchen theoretisch ..... 44,78 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung, für 0,3000 *g* Na-Oxalat wurden tatsächlich verbraucht ..... X *ccm*. Faktor der 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung $= \frac{44{,}78}{X}$.

Titerstellung der 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung.

Der EisenII-sulfat-Titer ist täglich neu zu stellen. Dies kann auf drei Arten erfolgen.

a) Visuell mit $KMnO_4$: 25 *ccm* EisenII-sulfatlösung, + 20 *ccm* Phosphorsäure (1:1) + 20 *ccm* Schwefelsäure (1:1), werden mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung bis zur Rosafärbung titriert. Die Titerstellung genügt für die meisten Fälle.

b) Potentiometrisch mit $KMnO_4$: Man titriert wie oben, stellt aber den Endpunkt durch den Potentialsprung bei etwa + 900 mVolt fest.

c) Für genaue Ce-Bestimmungen: Man legt 25 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung vor und läßt die zu bestimmende $FeSO_4$-Lösung bis zum Potentialsprung bei etwa + 720 mVolt einfließen, wie bei der Cer-Bestimmung ausführlich beschrieben ist.

Zusammenfassung.

Es wird eine Analysenmethode beschrieben, die unter Vermeidung von Veraschungs- bzw. Glühprozessen die Bestimmung von Ce und Ze in verhältnismäßig kurzer Zeit ermöglicht. Die Bestimmung der Ceriterden (Ze) erfolgt durch Fällung als Oxalate und anschließende potentiometrische Titration der den Erden äquivalenten MengeOxalsäure mittels CeIV-sulfats. Hierdurch vermeidet man eine Mitoxydation von CeIII einerseits und Schwierigkeiten bei der Erkennung des Titrationsendpunktes bei höheren Nd- oderPr-Konzentrationen andererseits.

Die Bestimmung des Cers neben den übrigen Ceriterden erfolgt direkt aus dem Oxalat unter Ausschaltung der Oxydstufe. In Abänderung des Verfahrens von G. v. Knorre erfolgt die Oxydation mittels Ammoniumperoxydisulfats mit Silbersulfat als Katalysator,dieTitration des gebildeten CeIV-Ions mit EisenII-sulfat auf potentiometrischem Wege. Es ergeben sich hierdurch einige Vorteile gegenüber dem Knorreschen Verfahren, die ausführlich beschrieben werden.

Es wurde ein graphisches Verfahren ermittelt, das in einfacher Weise den rechnerischen Zusammenhang zwischen dem Verbrauch an Maßlösung — zur Oxydation der den Ceriterden äquivalenten Menge Oxalsäure — und den Oxydgewichten zu ermitteln gestattet. Durch dieses Verfahren können die Faktoren der jeweiligen mittleren Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben angepaßt werden.

Das beschriebene Analysenverfahren hat einen Zeitbedarf von 2½—3 Stdn. (ausgenommen bei sehr geringen Mengen, bei denen die Fällungsdauer der Oxalate entsprechend länger ist) und erzielt eine Genauigkeit, die den Ansprüchen der Betriebsanalyse vollkommen gerecht wird und — besondere Genauigkeitsanforderungen (Verkaufsanalyse) ausgenommen — auch für die meisten übrigen Zwecke ausreicht.

Im Versuchsteil werden die entsprechenden Zahlenunterlagen gebracht und anschließend genaue Analysenvorschriften für die wichtigsten Probenarten mitgeteilt.

Betriebsmethoden zur quantitativen Bestimmung von Neodym und Praseodym in Ceriterdengemischen auf optischem Wege.

Von

Robert Rasin-Streden.

Aus dem analytischen Laboratorium der Treibacher Chemische Werke A.-G., Treibach, Kärnten.

[Eingegangen am 23. Dezember 1943.]

Einige Elemente der Gruppe seltener Erden, wie Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Ho, Dy und Tu weisen in Lösung charakteristische Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet auf. Die übrigen Erden zeigen Absorption nur im unsichtbaren Teil des Wellenbandes, hauptsächlich im Ultraviolett, wie z. B. La und CeIII. CeIV zeigt dagegen nur eine allgemeine Auslöschung gegen den violetten Teil des Spektrums hin. Diese Absorptionsspektren weisen im Gegensatz zu jenen anderer farbiger Ionen verhältnismäßig scharf definierte, schmale und charakteristische Banden und Bandengruppen auf, deren Intensität und Breite mit der Konzentration des betreffenden Ions variiert.

Besonders intensiv und charakteristisch sind die Absorptionsspektren von Pr und Nd, während jene der übrigen „bunten Erden", mit Ausnahme des Erbiums, wesentlich schwächer sind und erst bei relativ hoher Konzentration der betreffenden Elemente hervortreten. Von den Banden des Praseodyms und Neodyms sind wiederum einige besonders charakteristisch und bleiben bei abnehmender Konzentration des Erdelementes als letzte Banden bis zu ganz geringen Konzentrationen übrig (etwa 0,1 *g* Oxyd/Liter). Es sind dies bei Nd die Banden bei etwa 575 und 521 mμ, bei Pr die Banden bei etwa 481 und 445 mμ. Diese Banden ändern ihre Breite und Intensität stark mit der Konzentration und erscheinen daher für eine qualitative und quantitative Bestimmung von Pr bzw. Nd geeignet.

Eine quantitative Bestimmung der gefärbten seltenen Erden mittels ihrer Absorptionsspektren ist zuerst von R. Bunsen[1]) durchgeführt worden. Sie wurde dann von W. Muthmannn und L. Stützel[2]) durch Verwendung eines spektralphotometrischen Verfahrens mittels des Vierordtschen Doppelspaltes, besonders in bezug auf die quantitative Bestimmung von Pr und Nd, weiter entwickelt. Aus neuerer Zeit ist die Arbeit von W. Prandtl und K. Scheiner[3]) zu erwähnen, die eine Übersicht über die Absorptionsspektren aller Elemente der seltenen Erden, nach einheitlichen Gesichtspunkten zusammengefaßt, gibt. Aus letzter Zeit stammen zwei Arbeiten von C. J. Rodden[4]) der die photometrische Bestimmung von Pr, Nd, Sm sowie von Dy, Ho, Er, Tu und Yb mit Hilfe eines photoelektrischen Spektrophotometers mit Doppelmonochromator beschreibt.

Die Verhältnisse bei der Bestimmung der seltenen Erden durch ihre Absorptionsspektren liegen nun keineswegs so einfach, wie es den Anschein hat. Die Intensität und die Lage der Banden sind vielmehr außer von der Konzentration noch von anderen Einflüssen abhängig, die berücksichtigt werden müssen, wenn einigermaßen brauchbare Ergebnisse erzielt werden sollen. Diese störenden Faktoren sind in dem zitierten Buch von Meyer und Hauser[5]) Seite 199—203 und Seite 206—209 ausführlich beschrieben und werden in dem von A. Brukl[6]) verfaßten Kapitel „Scandium, Yttrium und die Elemente der seltenen Erden" in dem Handbuch der analytischen Chemie durch Ergebnisse aus neuerer Zeit ergänzt.

Die Faktoren, die Änderungen in der Intensität und der Lage der Banden hervorrufen können, sind in der Hauptsache:

1. Die Art des Lösungsmittels.

2. Die Acidität der Lösung.

3. Die Natur des Anions. Chloridlösungen geben z. B. andere Verhältnisse als Nitratlösungen oder Acetate usw.

4. Der Einfluß von gleichzeitig in Lösung befindlichen anderen Ionen, auch farbloser, wie z. B. größerer Mengen von La und anderen Elementen der seltenen Erden auf das Pr-Absorptionsspektrum[7]).

5. Da zudem nach den Untersuchungsergebnissen von L. L. Quill, P. W. Selwood und B. S. Hopkins[8]) das Beersche Gesetz nicht gilt,

[1]) R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren. Die chemische Analyse XIV/XV, S. 206 (1912). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 2653 (1900); siehe auch R. J. Meyer und O. Hauser, a. a. O., S. 206. — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **220**, 107 (1934). — [4]) Journ. Res. nat. Bur. Standards **26**, 557 (1941) u. **28**, 265 (1942); durch Chem. Zentrbl. **114**, II, 153 u. 849 (1943). — [5]) Siehe Anmerkung [1]), — [6]) R. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Bd. III, S. 677 u. 678 (1942). — [7]) Meyer und Hauser, a. a. O., S. 203. — [8]) A. Brukl, a. a. O., S. 678. Vgl. hierzu C. J. Rodden, a. a. O., der angibt, daß bei Nd bis zu einem Gehalt von 10 *g* $Nd(NO_3)_3$ je Liter das Beersche Gesetz erfüllt wird.

sind einige Autoren der Auffassung, daß die Bestimmung einer seltenen Erde neben einer anderen mittels des Absorptionsspektrums überhaupt abzulehnen sei.

Wenn in der vorliegenden Arbeit trotzdem der Versuch gemacht wird, die Absorptionsspektren von Pr und Nd zu quantitativen Bestimmungen heranzuziehen, so hat dies einen zwingenden Grund. Es gibt nämlich außer der Absorptionsspektroskopie keine Methode, die für Zwecke der Betriebskontrolle rasch zum Ziele führt. Die heute als zuverlässigste Methode für dieses Gebiet anzusehende Röntgen-Emissionsspektralanalyse, die mit Eichmischungen arbeitet, ist für Serienbetriebsbestimmungen, wie sie zur Kontrolle von Anreicherungs- bzw. Abtrennungsprozessen im Betrieb verlangt werden, zu langsam, und außerdem ist in sehr vielen Laboratorien die Einrichtung hierfür noch nicht vorhanden. Durch die normale Emissionsspektralanalyse lassen sich nur geringe Prozentgehalte (Verunreinigungen) an Erden mit tragbarer Genauigkeit erfassen und dies auch nur dann, wenn ein Spektrograph mit hoher Dispersion und großem Auflösungsvermögen zur Verfügung steht, da gerade bei den seltenen Erden die übergroße Zahl an Linien Schwierigkeiten bereitet. Schließlich wird auch die bei Trennungsprozessen übliche Bestimmung des mittleren Atomgewichtes, insbesondere für Pr- und Nd-Bestimmungen, keine genaueren Aufschlüsse geben können, da die Atomgewichte der einzelnen Erden, besonders in der Ceriterdengruppe, zu nahe beisammen liegen. Der Betriebschemiker wird deshalb, trotz aller Bedenken, immer wieder zur Absorptionsspektroskopie greifen, wenn es sich um rasche Durchführung namentlich von Reihenanalysen handelt.

Von den angeführten störenden Einflüssen lassen sich einige durch geeignete Versuchsbedingungen nahezu ausschalten, andere weitgehend zurückdrängen. So lassen sich die oben in Punkt 1—3 angegebenen Faktoren ausschalten, wenn man z. B. in neutraler wäßriger Chloridlösung arbeitet oder zumindest in einer Lösung, die nur so viel Salzsäure enthält, wie gerade zur Auflösung des Oxydes benötigt wird. Der Einfluß gleichzeitig in Lösung befindlicher anderer Ionen läßt sich zunächst dadurch stark verringern, daß man die Erden auf dem Wege über die Oxalate und Oxyde von den übrigen Ionen abtrennt. Die Yttererden können dann wieder durch eine Kaliumsulfatfällung von den Ceriterden geschieden werden, so daß die anwesenden Ionen sich schließlich auf den kleinen Kreis der Ceriterden bzw. Thorium beschränken lassen. Das störende Ce^{IV}-Ion wird durch Reduktion mittels H_2O_2 oder $SnCl_2$ in die dreiwertige Form übergeführt. Wählt man schließlich die Vergleichslösungen derart, daß ihre Zusammensetzung jener der Probelösung möglichst ähnlich ist — man verwendet z. B. bei der Bestimmung geringer Nd- und Pr-Gehalte in Lanthan eine Vergleichslösung, die annähernd ebensoviel La bzw. Pr und Nd wie die Probelösung enthält — so kann man hierdurch weitere Un-

sicherheitsfaktoren ausschalten. Durch die möglichst genaue Anpassung der Vergleichslösung an die Untersuchungslösung erreicht man auch, daß die Abweichungen von dem Gesetz von Lambert-Beer für den bei der Messung in Betracht kommenden engen Bereich gering sind und somit keinen ins Gewicht fallenden Fehler verursachen. Daß unter Berücksichtigung aller dieser Faktoren recht gute Ergebnisse erzielt werden können, die den Ergebnissen der Röntgen-Spektroskopie recht nahe kommen, wurde mir von maßgebender Seite[1]) bestätigt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen ebenfalls, daß bei genauer Berücksichtigung aller Umstände recht brauchbare Ergebnisse erzielt werden können. Bevor auf die Beschreibung der Pr- bzw. Nd-Bestimmung mittels des Pulfrich-Photometers näher eingegangen wird, sollen zwei schnelle Bestimmungsverfahren kurz beschrieben werden, die im hiesigen Laboratorium eingeführt worden sind und für Betriebszwecke recht zufriedenstellende Ergebnisse liefern.

1. Für schnelle Betriebskontrollen und für Übersichtsbestimmungen wurde ein Reagensglasvergleichsspektroskop mit eingebauter Beleuchtung und einblendbarer Wellenlängenteilung der Firma Leitz, Wetzlar, verwendet. Die als Vergleichslösungen benötigten Neodym- bzw. Praseodymlösungen abgestuften Gehalts wurden durch entsprechendes Verdünnen reiner Stammlösungen hergestellt und in Reagensgläsern eingeschmolzen. Es wurde auf diese Weise je eine Reihe $NdCl_3$- bzw. $PrCl_3$-Lösungen von 0,5 *g* R_2O_3 je Liter in entsprechenden Intervallen bis 100 *g* R_2O_3 je Liter hergestellt. Die Intervalle wurden den praktischen Bedürfnissen angepaßt und so gewählt, daß beim Vergleich zweier aufeinanderfolgender Glieder der Reihe im Spektroskop eben noch ein Unterschied wahrzunehmen ist. Zum Vergleich wurde für Nd die Bande bei 521 mμ, für Pr die Bande bei 481 mμ herangezogen. Das Arbeiten gestaltet sich nun höchst einfach. Man löst 1 *g* des zu untersuchenden Oxydes im Reagensglas eben in Salzsäure (ist CeIV vorhanden, so muß dieses durch einen Tropfen $SnCl_2$-Lösung oder H_2O_2 reduziert werden) und verdünnt mit Wasser auf genau 10 *ccm*. Nun bringt man das Reagensglas in das Spektroskop und vergleicht zunächst gegen die Neodymskala (521 mμ) und hierauf gegen die Praseodymskala (481 mμ), bis jeweils Intensitätsgleichheit zwischen den entsprechenden Banden der Analysenprobe und der Vergleichsprobe festzustellen ist. Der auf der Vergleichsprobe angegebene Gehalt an Grammen Oxyd je Liter ergibt dann direkt den Prozentgehalt der Probelösung. Durch Herstellung von Gemischen von Pr- und Nd-Lösung in genau bekannten Verhältnissen und deren Messung nach der eben geschilderten Methode konnte gezeigt werden, daß hier Einflüsse, die die gleichzeitige Anwesenheit des einen Ions auf die Banden des anderen ausübt, jedenfalls weit

[1]) Herrn Dipl.-Ing. B. Jüstel, Oranienburg, bin ich für seine diesbezüglichen ausführlichen Mitteilungen zu Dank verpflichtet.

innerhalb der Fehlergrenze dieses Verfahrens liegen und somit keine erkennbaren Änderungen in den Spektren hervorrufen. Für diese Methode setzen sich somit die Banden von Gemischen additiv aus den Banden der Komponenten zusammen. Die größte Genauigkeit des Nachweises liegt zwischen 1 und 10 *g* Oxyd/Liter. Je höher die Konzentration steigt, desto größer werden naturgemäß die Intervalle. Während bis zu 10 *g/l* je 1 *g/l* ein Unterschied noch erkennbar ist, ist zwischen 10 und 20 *g/l* nur je 2—3 *g*, zwichen 20 und 40 *g/l* nur noch 5 je *g/l* und über 40 *g/l* noch je 10 *g/l*. Man hat es jedoch durch passende Wahl der Einwage in der Hand, für jedes der beiden Elemente in den günstigsten Meßbereich zu kommen. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,5—1 *g* Oxyd/Liter und kann nicht weiter heruntergesetzt werden, da die Apparatur eine Vergrößerung der Schichtdicke nicht gestattet. Für spezielle Fälle, wie die Bestimmung kleiner Pr- und Nd-Gehalte in La, wird man, wie schon eingangs erwähnt, die Zusammensetzung der Vergleichslösungen der der Probelösung möglichst anpassen, falls man nicht überhaupt die Verwendung eines genaueren Verfahrens vorzieht. In den angegebenen Grenzen leistet die Methode rasche und zufriedenstellende Dienste.

2. Für genauere Bestimmungen sowie zur Ermittlung geringer Prozentgehalte an Nd bzw. Pr wurde ein Metallspektroskop der Firma Zeiss, Jena, in Verbindung mit einer Zusatzeinrichtung für Absorptionsmessungen verwendet. Als Lichtquelle diente eine Nitralampe, deren Licht von einem Beleuchtungskondensor ausgerichtet und von einem Hüfner-Kondensor in zwei gleiche Lichtbündel geteilt wurde, die durch den Spalt in den Kollimator des Spektroskopes eintreten. Schaltet man nun die Probelösung in den Weg des unteren Lichtbündels, die Vergleichslösung in einem Balyrohr in den Lichtweg des oberen Lichtbündels, so erblickt man im Okular die Spektren der beiden Lösungen übereinanderliegend. Von besonderer Wichtigkeit für eine Messung ist, daß beide Gesichtsfeldhälften im Okular dieselbe Helligkeit aufweisen. Man erreicht dies leicht, wenn man zunächst Küvette und Balyrohr mit ein und derselben Vergleichslösung füllt und die Schichtdicke des Balyrohres genau auf die Schichtdicke der Küvette einstellt. Dann wird durch Ändern der Beleuchtungslampe bzw. Verschieben des Beleuchtungskondensors auf gleiche Helligkeit eingestellt. Nun entfernt man die Küvette mit der Vergleichslösung und ersetzt sie durch eine gleiche mit Untersuchungslösung. Jetzt wird die Schichtdicke des Balyrohres so lange verändert, bis die entsprechenden Banden von Vergleichs- und Probelösung dieselbe Intensität und Struktur aufweisen. Aus den bekannten Größen läßt sich dann nach dem Gesetz von Lambert-Beer die Konzentration der Probelösung zunächst annähernd ermitteln. Im einzelnen ist folgendes zu sagen:

Durch das hohe Auflösungsvermögen eines großen Spektroskopes ist der feinere Bau der Banden gut zu erkennen. Dieser Umstand erleichtert

das Einstellen auf gleiche Intensität ganz wesentlich, besonders wenn die Beleuchtung des Gesichtsfeldes nicht zu hell gehalten wird (kleine Spaltbreite: 0,01—0,02 *mm*). Bei zu großer wie bei zu geringer Intensität der Banden sind Intensitätsunterschiede schlecht zu erkennen. Die Genauigkeit der Messung hängt somit von der richtigen Wahl der Schichtdicke ganz wesentlich ab. Bei gegebener Konzentration der Probelösung erzielt man erfahrungsgemäß die günstigsten Resultate, wenn man das Produkt aus Konzentration (in Grammen je Liter) mal Schichtdicke (in Zentimetern) ungefähr gleich 50 setzt, also z. B. für 25 *g* Oxyd/Liter eine Schichtdicke von 2 *cm* wählt usw. Hierbei ist für genauere Bestimmungen die Schichtdicke einmal dem Nd-Gehalt, das andere Mal dem Pr-Gehalt anzupassen.

Zur Erzielung der größtmöglichen Genauigkeit ist es erforderlich, die Konzentrationen der Vergleichslösungen möglichst jener der Untersuchungslösung anzupassen, da nur in diesem Falle die Abweichungen vom Beerschen Gesetz zu vernachlässigen sind. Dies bedingt einerseits sorgfältige Auswahl der verwendeten Schichtdicke, andererseits ist man genötigt, eine größere Anzahl von Pr- bzw. Nd-Vergleichslösungen und deren Mischungen mit abgestuften Konzentrationen in Vorrat zu halten. Schließlich ist es angezeigt, sich konz. Stammlösungen von Nd, Pr, Ce, La und Th herzustellen und aufzubewahren, um bei der Feinmessung die Zusammensetzung der Vergleichslösung möglichst jener der Probelösung anzupassen, damit die eingangs erwähnten Einflüsse der Anwesenheit von Fremd-Ionen weitgehend ausgeschaltet werden können.

Die Arbeit wird sehr beschleunigt, wenn man zunächst eine Übersichtsprobe macht, um sich über den ungefähren Gehalt an Nd und Pr zu orientieren. Zu diesem Zweck werden zwei Vergleichslösungen hergestellt, die Nd und Pr gleichzeitig enthalten, und zwar eine mit 50 *g/l* Pr_2O_3 und 50 *g/l* Nd_2O_3, die andere mit je 10 *g* Pr_2O_3 und Nd_2O_3 je Liter. Zur Übersichtsmessung wird die Untersuchungslösung in eine Küvette von passender Schichtdicke gefüllt, eine der beiden Vergleichslösungen kommt in das Balyrohr. Man stellt zunächst die Nd-Banden bei 521 mμ auf gleiche Intensität und berechnet den angenäherten Gehalt an Nd_2O_3. Hierauf vergleicht man die Pr-Banden bei 481 mμ und ermittelt den ungefähren Gehalt an Pr_2O_3. Kennt man so den ungefähren Gehalt an Nd und Pr, so bietet die Wahl der richtigen Schichtdicke bzw. die möglichst nahe Anpassung der Vergleichslösung an die Untersuchungslösung keinerlei Schwierigkeiten mehr. Nach der angeführten Methode lassen sich noch 0,1 *g* Oxyd im Liter feststellen. Tabelle I bringt einige Zahlen, welche die Brauchbarkeit der Methode aufzeigen sollen. Gearbeitet wurde stets in Chloridlösungen.

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, liefert dieses Verfahren für Zwecke der Betriebsanalyse somit recht brauchbare Werte.

Tabelle I.

	Gegeben Nd_2O_3 g/l	Gegeben Pr_2O_3 g/l	Gleichzeitige Anwesenheit von Fremd-Ionen g/l	Gefunden Nd_2O_3 g/l	Gefunden Pr_2O_3 g/l
1	107,5	—	—	106	—
2	26,9	—	—	26,9	—
3	—	20,0	—	—	20
4	10,0	10,0	—	10,3	10,3
5	53,4	50,4	—	53,5	49,8
6	86,0	20,0	—	87	20
7	102,2	4,76	—	101	4,6
8	55,0	16,0	—	53	16
9	5,38	3,5	2,2 g/l CeIV	5,4	3
10	0,32	0,20	1,4 „ „	0,2—0,3	0,2—0,3
11	0,1	0,1	1,4 „ „	~ 0,1	0,1
12	10,8	10,0	104 g/l La_2O_3	12	10
13	1,09	1,0	128 „ „	1,3	1,4

3. Photometrische Bestimmung von Pr und Nd mit dem Pulfrich-Photometer..

Da die spektroskopischen Bestimmungen einerseits einen immerhin erheblichen Aufwand an apparativen Hilfsmitteln benötigen und andererseits zahlreiche Vergleichslösungen nötig sind, erschien der Versuch einer photometrischen Bestimmung mit einem der üblichen Photometer, die mit Spektralfiltern arbeiten und die in den Industrielaboratorien bereits große Verbreitung gefunden haben, gerechtfertigt.

Die Tatsache, daß die Banden von Pr und Nd verhältnismäßig schmal und scharf definiert sind, dazu relativ weit auseinanderliegen, berechtigte zu der Annahme, daß eine gleichzeitige Bestimmung der beiden Erden in einer Lösung durch Messung mit zwei verschiedenen Spektralfiltern möglich sein müßte. Insbesondere schien die Verwendung des monochromatischen Lichtes der Quecksilberlinien in Verbindung mit geeigneten Spektralfiltern als Sperrfilter aussichtsreich. Für den Nd-Nachweis schienen die Hg-Linien 578 und 546 mμ in Verbindung mit den S-Filtern S 57 und S 53 geeignet, die in der Nähe der Hauptbanden von Nd 575 und 521 mμ liegen. Bei Pr schienen die Dinge von vornherein etwas schwieriger zu liegen, da dessen Hauptbande 481 mμ in unmittelbarer Nähe zweier schwächerer Nd-Banden liegt. Dennoch schien die Verwendung des Spektralfilters S 43 in Verbindung mit der Hg-Linie 436 mμ aussichtsreich, da in unmittelbarer Nähe die starke Pr-Bande bei 445 mμ liegt, die von den benachbarten Nd-Banden einen ziemlichen Abstand hat.

Es bestand von vornherein Klarheit darüber, daß eine wirklich exakte photometrische Bestimmung der Banden nur durch Verwendung eines

Monochromators als Zusatzgerät zum Photometer zu erreichen ist, dessen wirksame Wellenlänge jeweils auf das Extinktionsmaximum der Bande eingestellt werden und die spektrale Breite des Meßlichtes kleiner als die Bandenbreite gehalten werden kann. Da ein Monochromator mit Zusatzeinrichtung, wie ihn J. Winkler[1]) beschreibt, nicht vorhanden war, mußte versucht werden, mit der vorhandenen Ausrüstung, einem Pulfrich-Photometer der Firma Zeiss, Jena, mit 9 Spektralfiltern, Photometerlampe und Quecksilberlampe mit HQE 40-Birne, zu arbeiten.

Eine große Zahl von Versuchen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ergab, daß die Verwendung der Hg-Linien für die Bestimmung von Extinktionswerten von Pr- bzw. Nd-Lösungen nicht zum Ziele führt. Die erhaltenen Extinktionswerte weichen stark von dem Gesetz von Lambert-Beer ab und die Extinktionskoeffizienten zeigen einen Gang mit der Schichtdicke. Die Extinktionskurven sind keine Geraden, sondern mehr oder minder stark gekrümmte Kurven von verhältnismäßig geringer Steigung. Eine Ausnahme macht die Kurve, die mit der Hg-Linie 574 in Verbindung mit dem Sperrfilter S 57 bei Neodymlösung erhalten wurde. Diese Kurve steigt mit zunehmender Nd-Konzentration zunächst steil und nahezu gradlinig an, bis bei einer Konzentration von ungefähr 20 *g* Nd_2O_3 je Liter bereits eine Extinktion von 2,0 (bei 5 *cm* Schichtdicke) erreicht wird. Von diesem Punkt an verläuft sie in leicht gekrümmtem Bogen mit geringer Steigung und erreicht bei 100 *g/l* eine Extinktion von 2,7. Zur Aufklärung dieses eigenartigen Verhaltens wurde die relative Lage der Banden und der Quecksilberlinien zueinander mittels des früher beschriebenen Metallspektroskopes untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Absorptionsspektrum von Nd- und Pr-Lösungen sowie das Licht einer Quecksilberlampe unter Benutzung des vor dem Spektroskopspalt angebrachten seitlichen Beleuchtungsprismas gleichzeitig übereinander im Gesichtsfeld des Spektroskopes abgebildet. Für die Hg-Linie 574 zeigte sich, daß diese bei hohen Nd-Konzentrationen wohl innerhalb der Nd-Bande, jedoch etwas seitlich vom Bandenschwerpunkt liegt. Bei abnehmender Nd-Konzentration wird die Bande schwächer und zugleich auch schmäler, so daß die Hg-Linie nunmehr in die schwächeren Randpartien der Bande zu liegen kommt. Hierdurch erklärt sich der leicht gekrümmte Verlauf der Extinktionskurve. Wird die Konzentration von 20 *g* Nd_2O_3/l unterschritten, so beginnt die Bande aus der Wellenlänge der Hg-Linie auszuwandern, wodurch sich der Steilabfall der Extinktionskurve erklärt. Die anderen Quecksilberlinien, Hg 546 und Hg 436, liegen überhaupt außerhalb oder nur am Rande der betreffenden Nd- bzw. Pr-Banden. Hierdurch erklärt sich die Tatsache, daß trotz Verwendung dieser

[1]) Zeiss-Nachrichten **3**, 158 (1939).

starken Banden die Extinktionskurven nur eine verhältnismäßig geringe Steigung besitzen. Aus den angeführten Gründen ist die Verwendung der Nd-Banden 575 und 521 und der Pr-Banden 481 und 445 mμ bei Benutzung eines Photometers, das mit Hg-Lampe und Spektralfiltern arbeitet, nicht möglich. Die Verwendung eines Monochromators hingegen würde, wie bereits erwähnt, die Verwendung der genannten Banden zur photometrischen Bestimmung von Nd und Pr gestatten. C. J. Rodden[1]) hat, wie eingangs erwähnt, einen derartigen Monochromator mit Erfolg zur Bestimmung von farbigen Erden benutzt.

Es wurde nunmehr versucht, ein Meßverfahren zu entwickeln, das mit der Photometerlampe unter Benutzung der 9 Spektralfilter arbeitet. Es wurden hierfür zunächst die „Farbkurven" von Pr- und Nd-Lösung aufgenommen. Hierzu wurde die Extinktion von Pr- und Nd-Lösung in einer Schichtdicke von 5 *cm* in abnehmender Konzentration mit Verwendung aller 9 Spektralfilter gemessen. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Extinktion E in 5 *cm* Schicht.

$g\ Nd_2O_3/l$	Filter Nr. 1 S 75	2 S 72	3 S 66	4 S 61	5 S 57	6 S 53	7 S 50	8 S 47	9 S 43
107,5	1,25	0,64	0,205	0,143	1,413	0,609	0,569	0,734	0,1978
53,75	0,893	0,456	0,117	0,068	1,069	0,455	0,332	0,449	0,1184
10,75	0,465	0,234	0,028	0,01	0,546	0,173	0,081	0,092	0,019
1,08	0,078	0,050	—	—	0,092	0,022	0,009	0,001	—
$g\ Pr_2O_3/l$									
96,8	0,0376	0,036	0,035	0,07	0,2958	0,040	0,24	2,178	0,489
48,4	0,02	0,018	—	—	0,2114	0,015	0,16	1,368	0,3299
9,68	—	—	—	0,03	0,059	0,001	0,05	0,408	0,1775

(Die angegebenen Werte sind Durchschnittswerte aus 10 Einzelmessungen. Die Tabelle ist nur auszugsweise wiedergegeben, um ungefähre Richtpunkte für die Benutzung der Kurven A und B zu geben. Die Werte wurden an reinsten Lösungen ermittelt, vergleiche Seite 111.)

Trägt man die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abscisse die Wellenlänge in mμ und dessen Ordinate die in 5 *cm* Schicht gemessene Extinktion bildet, und verbindet die erhaltenen Meßpunkte durch gerade Linien, so erhält man die in Abb. 17 wiedergegebenen Extinktionskurven. Diese Kurven entsprechen nun keineswegs dem tatsächlichen Verlauf der spektralen Extinktionskurve. Durch die spektrale Breite des von den einzelnen S-Filtern hindurchgelassenen Meßlichtes erscheinen die

[1]) a. a. O.

Maxima und Minima der Extinktionskurve verflacht und verwischt, worauf auch G. Kortüm[1]) hinweist. Schmale und scharfe Absorptionsbanden, wie z. B. die Nd-Bande 521 mμ, treten überhaupt nicht in Erscheinung. Aus dem Verlauf der beiden Kurven ergibt sich, daß bei bestimmten S-Filtern die Extinktionsunterschiede zwischen Pr- und Nd-Kurve besonders groß sind. Es sind dies die Filter S 75 (1) im Rot, S 57 (5) im Gelb und S 47 (8) im Blau[2]). Das S-Filter S 57 (5) mußte ausgeschieden werden, da bei seiner Benutzung im Okular derartige Farbverschiedenheiten der beiden Gesichtsfeldhälften auftraten, daß eine auch nur einigermaßen genaue Bestimmung der Extinktion unmöglich war. Es bleibt also für die Nd-Bestimmung das Filter S 75 (1) und für die Pr-Bestimmung das Filter S 47 (8). Trägt man nun die mit Filter S 75 (1) für Nd und Pr erhaltenen Extinktionswerte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abscisse die Konzentration in Grammen Oxyd/l u. dessen Ordinate die in 5 cm Schicht gemessene Extinktion ist, so erhält man das in Abbildung 18 (Kurven A) wiedergegebene Kurvenpaar (die Richtwerte sind der ersten

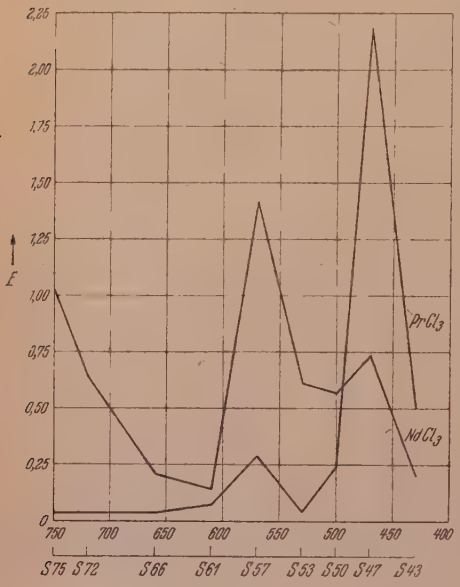


Abb. 17.

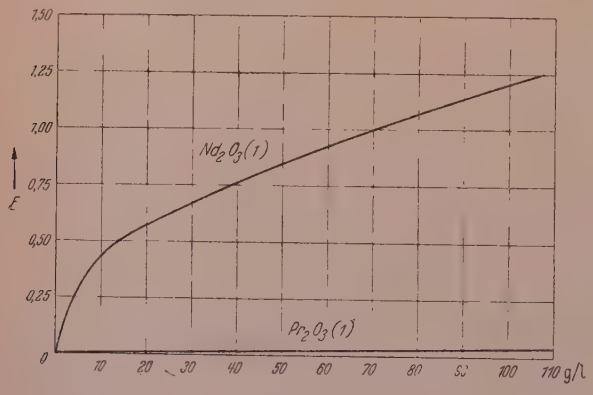


Abb. 18.
Kurven A.

[1]) Colorimetrie und Spektralphotometrie, S. 36 (1942). — [2]) Die hinter der Filterbezeichnung in Klammer gesetzte Zahl bedeutet die Reihenfolge des Filters im Filterrevolver unseres Photometers. Da wir einen normalen Satz S-Filter besitzen und in abnehmender Wellenlänge eingeordnet haben, ist anzunehmen, daß auch zahlreiche andere Pulfrich-Photometer dieselbe Reihe einhalten.

Vertikalspalte der Extinktionszahlen in Tabelle II (S. 105) zu entnehmen). Auf die gleiche Weise ermittelt man das Kurvenpaar in Abb. 19 (Kurven B) für das Filter S 47 (8) (8. Vertikalspalte der Tabelle II, S. 105). Die erhaltenen Meßwerte liegen, wie die Diagramme zeigen, keineswegs auf einer Geraden, sondern geben mehr oder minder stark gekrümmte Kurven. Diese Krümmung ist einerseits auf die Abweichungen von dem Gesetz von Lambert-Beer zurückzuführen, die bei dem weitgespannten Konzentrationsintervall der Abscisse sicher auftreten werden, andererseits sind diese Abweichungen die Folge der spektralen Inhomogenität des Meßlichtes, das von den S-Filtern hindurchgelassen wird[1]). Diese Erscheinung ist durch folgende Überlegung leicht zu erklären: Die günstigsten Verhältnisse für eine photometrische Bestimmung liegen vor, wenn das womöglich flache und breite Extinktionsmaximum einer Lösung mit dem Filterschwerpunkt eines Spektralfilters zusammenfällt. Die gesamte Durchlaßbreite des Filters liegt dann innerhalb der Extinktionskurve der Lösung; es erfolgt daher über den ganzen Bereich des Spektralfilters ziemlich gleichmäßige Absorption des eingestrahlten Lichtes. Farbverschiedenheit der beiden Gesichtsfeldhälften tritt demnach kaum ein. Die Banden von Pr und Nd sind im Gegensatz hierzu meist wesentlich schmäler als die Durchlaßbreiten der entsprechenden Spektralfilter, außerdem liegen ihre Extinktionsmaxima nicht in den Achsen der Filterschwerpunkte, sondern seitlich, und schließlich fallen die Extinktionskurven an beiden Seiten steil, fast senkrecht ab. Daher wird durch die Bande aus dem durch das Spektralfilter durchgelassenen Wellenband ein zur Filterschwerpunktachse unsymmetrischer Wellenbereich ausgelöscht bzw. geschwächt. Das übrigbleibende Licht hat dann naturgemäß eine andere farbige Zusammensetzung, als jenes des Vergleichsstrahlenganges und man beobachtet Farbtonverschiedenheit der beiden Gesichtsfeldhälften. Diese wird um so größer sein, je stärker die Extinktion der Bande

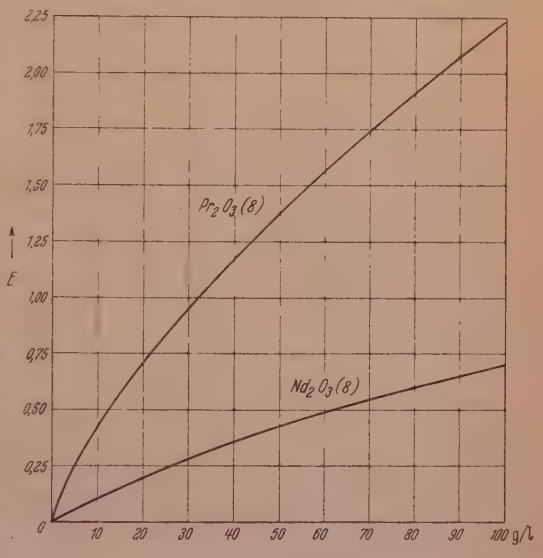


Abb. 19.
Kurven B.

[1]) Vgl. hierzu G. Kortüm, a. a. O., S. 32.

und je höher die Konzentration des absorbierenden Stoffes in der Lösung ist (Bande 575 mμ bei Nd). Sinkt nun die Konzentration der Lösung, so wird die Extinktion der Banden schwächer und die Banden werden gleichzeitig schmäler. Wir messen demnach nicht eine Erscheinung, sondern die Resultierende zweier Erscheinungen, und es erscheint daher nicht verwunderlich, daß die Ergebnisse keine Geraden, sondern Kurven sind. Der Umstand endlich, daß auch bei Verwendung der Photometerlampe der Extinktionskoeffizient einen Gang mit der Schichtdicke zeigt, ist ebenfalls auf die im Vergleich zur Durchlaßbreite der S-Filter schmalen Banden zurückzuführen. J. Winkler[1]) hat auf diese Tatsache u. a. bei Chlorophyll und Oxyhämoglobinlösungen aufmerksam gemacht.

Aus den beschriebenen Erscheinungen ergeben sich zwei notwendige Folgerungen:

1. Es ist zur photometrischen Bestimmung von Nd bzw. Pr die Aufstellung einer genauen Eichkurve notwendig. Die Verwendung des bei vielen photometrischen Verfahren gebräuchlichen Faktors ist unmöglich.

2. Die aufgestellten Eichkurven gelten nur für eine bestimmte Schichtdicke. Man ist daher oft gezwungen, unter ungünstigen Bedingungen, wie extrem hohen oder extrem niedrigen Extinktionen, zu messen, will man nicht für jede Schichtdicke eine eigene Eichkurve anlegen, oder durch Änderung der Einwage bzw. entsprechende Verdünnung in den günstigsten Meßbereich gelangen. Desgleichen wird die Messung mit Filter S 75 durch die geringe Rotempfindlichkeit des Auges erschwert. Daß man trotz aller dieser Übelstände bei genauem Arbeiten zu recht zufriedenstellenden Ergebnissen kommt, zeigt die Tabelle III (S. 110) mit den Beleganalysen. Nach zahlreichen Versuchen wurde eine Schichtdicke von 5 *cm* als günstigste ermittelt und bei allen weiteren Messungen beibehalten.

Wie Abb. 18 (S. 106) zeigt, ist die Extinktion des Praseodyms für Filter S 75 (1) gegenüber jener des Neodyms so gering, daß man sie in erster Annäherung vernachlässigen kann. Durch diesen außerordentlich glücklichen Umstand war die Möglichkeit gegeben, sowohl Pr als auch Nd in derselben Lösung durch ein Zweifiltersubstitutionsverfahren photometrisch zu bestimmen. (Ein rechnerisches Verfahren, wie es in der Zeiss-Druckschrift Meß 430 d/VI, Gebrauchsanweisung zum Pulfrich-Photometer für Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten, S. 50, beschrieben wird, kommt im vorliegenden Fall nicht in Frage, da sich, wie bereits erwähnt, keine Faktoren ermitteln lassen.) Der Meßvorgang ist kurz folgender: Man mißt zunächst die Gesamtextinktion für das Rotfilter S 75 (1). Da die Extinktion des Praseodyms gegenüber jener des Neodyms zunächst vernachlässigt werden kann, läßt sich somit aus der Eichkurve der ungefähre Gehalt an Nd_2O_3 bestimmen. Diesen Ge-

[1]) a. a. O., S. 160.

halt trägt man in Abb. 19 (S. 107) in die Abscissenachse ein und sucht in der Kurve Nd_2O_3 (8) die zugehörige Ordinate. Diese entspricht der Extinktion, die das in der Lösung vorhandene Neodym bei der Messung mit Filter S 47 (8) aufweist. Nun mißt man die Gesamtextinktion der Lösung mit dem Blaufilter S 47 (8) und zieht von dieser die eben ermittelte Nd-Extinktion ab. Die Differenz ergibt die Extinktion für Pr, aus der man mittels der Kurve Pr_2O_3 (8) den Pr-Gehalt in Grammen Pr_2O_3/l entnimmt. Bei dieser Bestimmung hat man durch Vernachlässigen der Pr-Extinktion in Abb. 18 (S. 106) einen kleinen Fehler in Kauf genommen, der sich in folgender Weise korrigieren läßt: Man setzt den soeben erhaltenen Pr_2O_3-Wert nochmals als Abscisse in Abb. 18 (S. 106) ein und ermittelt die dazugehörige kleine Extinktion aus Kurve Pr_2O_3 (1). Diese Extinktion wird von der Gesamtextinktion für das Filter S 75 (1) abgezogen; aus der Differenz wird die dem Nd zugehörige Extinktion ermittelt. Diese ergibt aus Kurve Nd_2O_3 (1) den korrigierten Nd_2O_3-Wert. Dieser letztere wird dann auf Kurvenblatt B als Abscisse für die Kurve Nd_2O_3 (8) verwendet. Die entsprechende Ordinate wird nun von der Gesamtextinktion des Filters S 47 (8) abgezogen und ergibt den korrigierten Pr_2O_3-Wert. Ein kleines Rechenbeispiel soll dies erläutern.

Gefunden:	Gesamtextinktion	S 75 (1)		1,09	
	Gesamtextinktion	S 47 (8)		2,31	
hieraus ergibt sich: $Nd_2O_3 = 84\ g/l$					
Pr_2O_3	Gesamtextinktion	S 47 (8)	=	2,31	
	— Nd-Extinktion	S 47 (8)	=	0,62	
	Pr-Extinktion	S 47 (8)	=	1,69	= 66,6 g/l
Korrektur:	Gesamtextinktion	S 75 (1)	=	1,09	
	— Pr-Extinktion	S 75 (1)	=	0,02	
	Nd-Extinktion	S 75 (1)	=	1,07	... korr. Nd_2O_3-Wert = 81 g/l
	Gesamtextinktion	S 47 (8)	=	2,31	
	— Nd-Extinktion	S 47 (8)	=	0,60	
	Pr-Extinktion	S 47 (8)	=	1,71	... korr. Pr_2O_3-Wert = 68 g/l

Nachstehende Tabelle III (S. 110) gibt die Resultate wieder, die bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens in Mischungen von Nd- und Pr-Chloridlösungen, teilweise in Gegenwart störender Ionen, erhalten worden sind.

Wie aus der Tabelle III (S. 110) hervorgeht, liefert das Verfahren in einem weitgespannten Intervall sehr befriedigende Ergebnisse, deren Genauigkeit von im allgemeinen 3—5% der Sollwerte für Betriebsanalysen in jedem Falle ausreicht. Nur bei sehr hohen Konzentrationen

an Fremd-Ionen sind die gefundenen Werte etwas zu hoch. Man wird jedoch in derartigen Fällen, wenn es sich um stets wiederkehrende Bestimmungen wie z. B. Nachweis von geringen Mengen Pr und Nd in La handelt, zweckmäßig eigene Eichkurven aufstellen, und zwar La-Nd mit steigender Nd-Konzentration einerseits und La-Pr-Kuryen andererseits. Hierdurch wird der Einfluß der Fremd-Ionen auf die Meßergebnisse sicher weitgehend kompensiert werden können. Übrigens wird es sich empfehlen, für alle speziellen Fälle besondere Eichkurven anzulegen, wie Abbildung 20 (Kurven C) zum Nachweis kleiner Nd- und Pr-Konzentrationen zeigt. Hierdurch wird die Genauigkeit des Verfahrens jedenfalls noch gesteigert werden können. Der Meßbereich erstreckt sich bei den Kurven A und B (Abb. 18 und 19, S. 106/107) von 1—100 *g* Oxyd im Liter; durch passende Wahl der Einwage bzw. Verdünnung hat man es jedoch in der Hand,

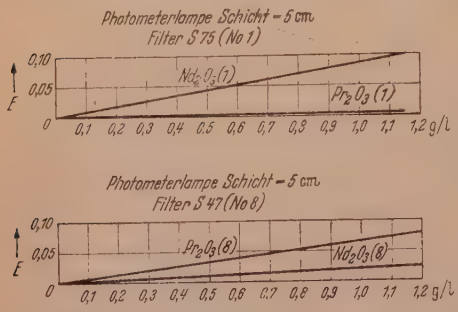


Abb. 20.
Kurven C.

Tabelle III.

	Gegeben		Gleichzeitige Anwesenheit von Fremd-Ionen	Gefunden			
				Nd_2O_3		Pr_2O_3	
	Nd_2O_3 *g/l*	Pr_2O_3 *g/l*	*g/l*	ohne Korrektur	korrigiert	ohne Korrektur	korrigiert
1	10,0	10,0	—	11	10	8	9
2	53,4	50,4	—	54	52,5	52	52
3	86,0	20,0	—	87	86	20	20
4	102,2	4,76	—	98	99	4,5	4,5
5	55,0	16,0	—	53	54	16,5	16,3
6	5,38	3,5	2,2 *g/l* CeIV	6,0	5,5	3	3
7	0,21	0,20	—	0,2—0,3	0,2—0,3	0,2—0,3	0,2—0,3
8	0,10	0,10	—	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2
9	0,32	0,2	1,4 *g/l* CeIV	0,33	0,33	0,19	0,19
10	0,10	0,10	1,4 „ „	0,16	0,16	0,16	0,16
11	10,8	10,0	104 *g/l* La_2O_3	15	13	9,5	12
12	1,08	1,0	127 „ „	—	1,3	—	1,4
13*)	10,8	10,0	104 „ „	13	12	9	10
14*)	1,08	1,0	127 „ „	—	1,1	—	1,1

Die mit *) bezeichneten Proben wurden nicht gegen Wasser, sondern gegen eine gleichstarke $LaCl_3$-Lösung photometriert.

den ungünstigsten Meßbedingungen an den beiden Enden der Extinktionskurven aus dem Wege zu gehen. Die Verwendung der Kurven C (Ab. 20) gestattet die Erfassung bis zu 0,1 *g* Oxyd/*l* herunter. Bei entsprechender Vergrößerung der Einwage können aber auch noch geringere Prozentgehalte als 0,1% erfaßt werden.

Abschließend seien noch einige praktische Hinweise für die Durchführung der Messungen gebracht.

1. Herstellung von Nd- und Pr-Stammlösungen: Pr- bzw. Nd-Präparate hoher Reinheit werden durch wiederholte Ammoniak- und Oxalsäurefällung von Spuren der Begleitelemente befreit, zu Oxyden verglüht, diese in Salzsäure gelöst und durch Eindampfen von der überschüssigen Säure befreit. Man arbeitet am zweckmäßigsten in neutralen oder ganz schwach sauren Lösungen. Die Lösungen dürfen im Absorptionsspektrum keine Spur fremder Absorptionsbanden geben. Das aus diesen Lösungen hergestellte Oxyd muß bei Pr samtschwarze Färbung (Pr_6O_{11}) zeigen, bei Nd dagegen hellblau sein. Es empfiehlt sich, die Lösungen auf dem Wege der Emissionsspektralanalyse auf Spuren von Verunreinigungen zu kontrollieren oder kontrollieren zu lassen.

2. Da die Extinktionswerte stark von der spektralen Zusammensetzung des Meßlichtes abhängen und diese sich u. a. mit dem Alter der Lichtquelle ändert, empfiehlt es sich, besonders im Hinblick auf die erwähnten Abweichungen vom Beerschen Gesetz, die in den Diagrammen angegebenen Extinktionswerte nicht einfach auf eine andere Apparatur zu übertragen, sondern nach Möglichkeit selbst Extinktionskurven aufzustellen.

3. Bei der Vorbereitung der Substanzen zur Analyse soll man die Erden möglichst als Oxalate abscheiden und in Oxyde überführen. Die Oxyde werden in Salzsäure, gegebenenfalls unter H_2O_2-Zusatz, gelöst; die Lösung wird durch Eindampfen von dem Säureüberschuß befreit. Oxyde mit hohem Ce-Gehalt werden am besten mit Schwefelsäure aufgeschlossen und über die Hydroxyde umgefällt. Diese werden in Salzsäure und etwas Wasserstoffperoxyd gelöst, darauf wird die Lösung eingedampft. Bei einer Einwage von 5 *g* und Auffüllung auf 50 *ccm* geben die Abscissen der Kurvenblätter direkt die Prozente Oxyd an.

4. Vor der photometrischen Messung prüft man im Handspektroskop auf fremde Absorptionsbanden (Yttererden). Sind solche vorhanden, so müssen die Ceriterden durch K_2SO_4-Fällung abgetrennt werden. Vorhandenes CerIV oder EisenIII zeigt Auslöschung des blauen und violetten Teiles des Spektrums, wodurch insbesondere die Pr-Bestimmung empfindlich gestört wird. Man reduziert in einem solchen Falle die Lösung mit einem Tropfen H_2O_2 - (Sauerstoffbläschen!) oder $SnCl_2$-Lösung.

5. Als Vergleichslösung dient eine mit destilliertem Wasser gefüllte Küvette von 5 *cm* Schichtdicke. Da verdünnte Pr-Nd-Mischungen äußerlich an der Eigenfarbe von Wasser kaum zu unterscheiden sind, geht man bei der Messung so vor, daß man zunächst beide Meßtrommeln des Photometers auf die Nullmarke der Extinktionsteilung stellt, dann die Küvetten in den Strahlengang bringt und die Meßtrommel auf der Seite der dunkleren Gesichtsfeldhälfte betätigt. Es werden fünf Ablesungen gemacht, dann die Küvetten vertauscht (Küvettenwechselvorrichtung) und abermals fünf Einstellungen an der anderen Meßtrommel gemacht. Aus diesen zehn Ablesungen wird das Mittel genommen. Beim Arbeiten mit dem Rotfilter S 75 (1) empfiehlt es sich, die Augen vor jeder Ablesung einige Sekunden zu schließen und die ersten zwei bis drei Einstellungen nicht mitaufzuschreiben. Bei nur einiger Übung kann man auch mit dem Rotfilter genaue Einstellungen erreichen.

Zusammenfassung.

1. Nach einer einleitenden Besprechung der Anwendungsmöglichkeiten und Fehlerquellen von absorptionsspektralanalytischen Messungen an „bunten Erden", insbesondere an Nd und Pr, werden drei Verfahren beschrieben, die in der Hand des Betriebsanalytikers bei begrenzter Genauigkeitsforderung in kurzer Zeit brauchbare Resultate liefern.

2. Die beiden ersten Verfahren beruhen auf spektroskopischen Vergleichsmessungen, die mit einem Reagensglasspektroskop bzw. einem großen Metallspektroskop durchgeführt werden.

3. Das dritte Verfahren verwendet das Pulfrich-Photometer in Verbindung mit geeigneten Spektralfiltern. Nachdem Versuche die Unverwendbarkeit monochromatischen Quecksilberlichtes in Verbindung mit Sperrfiltern dargetan hatten, wurde unter Verwendung der Photometerlampe ein Zweifiltersubstitutionsverfahren ausgearbeitet, das eingehend beschrieben wird. Unter Verwendung der Spektralfilter S 75 und S 47 gelingt es, Nd und Pr nebeneinander in derselben Lösung zu bestimmen. Da die Extinktionswerte Abweichungen vom Beerschen Gesetz zeigen, müssen Eichkurven aufgestellt werden. Die Einflüsse von Fremd-Ionen werden aufgezeigt und es wird über deren Kompensation berichtet. Die Genauigkeit des Verfahrens wird mit durchschnittlich 3—5% der Sollwerte angegeben.

Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R.

II. Teil.

Von

F. Richter.

Veröffentlichung aus dem chem. Laboratorium der Fa. Agil-Chemie, Berlin-Oberschöneweide.

[Eingegangen am 3. Februar 1944.]

Nachdem im I. Teil dieser Arbeit[1]) die näheren Bedingungen zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R in saurer Lösung (p_H-Wert 3,8) besprochen worden sind, seien im folgenden einige Beispiele zur praktischen Analyse verschiedener Materialien beschrieben. Es muß jedoch grundsätzlich gesagt werden, daß die angestrebte Bestimmung größerer Al-Mengen im allgemeinen begrenzt ist. Die obere Grenze ergibt sich aus dem „Apparatfehler", der bei allen visuellen Photometern[2]) mit 1% anzunehmen ist. Im allgemeinen ergibt sich also ein absoluter Meßfehler bei mittleren Extinktionen von etwa $\pm 0{,}01$ E. Beträgt nun die höchste Extinktion für 250 γ Al (als Al-Eriochromcyanin-Farblack) bei der Kompensationsmessung in saurer Lösung z. B. 1,45 (E_o—E_F), so ergeben sich bei der Bestimmung verschiedener Al-Mengen etwa folgende Fehlertoleranzen, wenn man jeden weiteren Verfahrensfehler zunächst ausschaltet (Tabelle Ia).

Tabelle Ia.

Einwage der Substanz *mg*	Zu bestimmender maximaler Grenzwert Al_2O_3 %	Al %	Möglicher Fehler je 0,01 (E_o—E_F) Al_2O_3 %	Al %
200	11,9	6,25	$\pm$ 0,08	$\pm$ 0,04
100	23,7	12,5	$\pm$ 0,16	$\pm$ 0,09
50	47,4	25	$\pm$ 0,33	$\pm$ 0,17
20	100	62,5	$\pm$ 0,82	$\pm$ 0,43

Bei einer noch mit der normalen Analysenwaage mit genügender Genauigkeit einzuwägenden Substanzmenge von 100 *mg* liegt der mögliche Meßfehler also noch durchaus im Rahmen einer praktisch tragbaren Fehlertoleranz von $\pm 0{,}16\%$ Al_2O_3 oder $\pm 0{,}09\%$ Al. Bei noch geringeren Einwagen genügt zunächst nicht die Empfindlichkeit der Makro-Analysen-

[1]) Diese Ztschrft. **126**, 426 (1943). — [2]) Im Rahmen dieser Arbeit ist nur mit dem „Pulfrich-Photometer" nach Carl Zeiss gearbeitet worden.

waage; diese Einwagen müßten also mit einer Halbmikrowaage (0,01 *mg* Empfindlichkeit) erfolgen. Dann beträgt der Fehler bei einer Einwage von 50 *mg* bereits $\pm 0{,}33\%$ Al_2O_3 oder 0,17% Al, während sich bei 20 *mg* bereits ein Fehler von $\pm 0{,}82\%$ Al_2O_3 oder 0,43% Al ergibt. Für die praktische Analyse ist ein Fehler von $\pm 0{,}33\%$ bei so hohen Al_2O_3-Gehalten (maximal 48%) immer noch tragbar; dagegen ist ein solcher von 0,83% (bei maximal 100% Al_2O_3) schon nicht mehr diskutabel. Auch ein Fehler von $\pm 0{,}43\%$ Al (maximal 62,5% Al) muß schon als zu hoch angesehen werden.

Obwohl es sich bei dieser Betrachtung nur um den Apparatefehler handelt und der Fehler in Wirklichkeit durch den „Lösungsfehler", „Wägefehler" usw. noch höher liegen sollte, zeigt sich doch, daß sich selbst höhere Al-Gehalte (also über etwa 48% Al_2O_3 oder 25% Al) noch mit bemerkenswerter Genauigkeit bestimmen lassen. Die in Tabelle I (S. 116/117) angeführten Werte lassen erkennen, daß der Fehler tatsächlich noch geringer ist als die oben angeführten Toleranzen. Diese Tatsache ergibt sich aus verschiedenen Gründen.

Zunächst ist der wirkliche Meßfehler der Apparatur doch geringer als $\pm 0{,}01$ (E_o—E_F), wenigstens konnte mit dem Pulfrich-Photometer ein solcher von $\pm 0{,}005$ (E_o—E_F) sehr gut eingehalten werden. Diese Genauigkeit kann selbstverständlich nur erreicht werden, soweit die Meßlösungen absolut konstant sind, was jedoch für den Al-Farblack in sauren Lösungen (p_H-Wert 3,8) durchaus zutrifft[1]). Weiter gestattet aber die Kompensationsmessung mit dem sehr hellen Filter S 53 gerade bei verdunkeltem Gesichtsfeld (E_F für 15000 γ Eriochromcyanin = 1,30) eine viel bessere Ablesemöglichkeit als dies bei Messungen gegen Wasser im Vergleichsstrahlengang für die gleiche Extinktion möglich ist. — Der Fehler, der sich durch die Einwage bzw. durch das Abmessen der Versuchslösungen ergibt, ist zwar praktisch nicht restlos zu vermeiden, jedoch läßt er sich weitgehend reduzieren, wenn man die relativ geringen Einwagen auf ein größeres Lösungsvolumen bringt und davon für den eigentlichen Versuch kleinere Mengen mit geeichten Pipetten oder Büretten entnimmt. — Die letzte Fehlermöglichkeit ergibt sich aus dem „Salzfehler" bzw. aus den möglichen Störungen durch Nebenreaktionen gleichfalls positiv reagierender Elemente. Im allgemeinen können auch diese Fehler wohl nie ganz vermieden werden, jedoch kompensieren sie sich offenbar untereinander in günstiger Weise, so daß tatsächlich der wirkliche Fehler noch geringer ist als die oben rechnerisch ermittelten Apparatefehler.

Bei geringeren Al-Gehalten, wie sie zum Beispiel im Stahl mit etwa maximal 10,0% Al anzunehmen sind, wird das Verfahren schon dadurch

[1]) Siehe hierzu den I. Teil der Arbeit; diese Ztschrft. **126**, 426 (1943).

weitaus genauer, daß auf der gleichen Extinktionsskala bis zu etwa 1,45 (E_o—E_F) nur maximal 10,0% Al zu verteilen sind, ein Verfahrensfehler also schon prozentual weitaus geringer wird. Hier können selbst relativ größere „Lösungsfehler" oder „Salzfehler" in das Verfahren eingeschleppt werden, ohne damit über eine tragbare Fehlertoleranz hinaus zu kommen.

Diese grundsätzlichen Erwägungen sind also bei der Anwendung der in der Folge beschriebenen Verfahren zu beachten.

1. Die Bestimmung des Aluminiums in Gesteinen, Mineralien, Ferrolegierungen und Materialien ähnlicher Zusammensetzung. (Gleichzeitige Bestimmung des Eisens.)

a) Das Normalverfahren.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien:

I. Eriochromcyanin 0,1%: Man löst 1 *g* Eriochromcyanin R (Präparat E. Merck, Darmstadt, oder Geigy, Basel) bei Zimmertemperatur im 1 *l*-Meßkolben mit etwa 300 *ccm* destilliertem Wasser und verdünnt bis zur Marke auf 1 *l*. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar, soweit bei den Versuchen in saurer Lösung (p_H-Wert 3,8!) gearbeitet wird. Frisch bereitete Lösungen sind rotorange gefärbt; im Verlauf von etwa 14 Tagen schlägt die Färbung allmählich in ein blasses Gelb um (Alterung!), was jedoch auf die Al-Bestimmung unter den erwähnten Bedingungen keinen Einfluß hat[1]). (Man verwendet aber besser Lösungen, die wenigstens 1—3 Tage alt sind, da ganz frisch bereitete Lösungen etwas niedrigere E_F-Werte zeigen, obwohl sich ein daraus entstehender Fehler innerhalb der üblichen Analysengenauigkeit bewegt.)

II. Acetat-Puffergemisch, p_H-Wert 3,8: Man löst 32,7 *g* Natriumacetat in etwa 1 *l* destilliertem Wasser sowie (genau) 105 *ccm* Essigsäure (96%ig) und verdünnt die Lösung mit Wasser auf genau 5 *l*.

III. Fluorwasserstoffsäure (40 Vol.-%) z. Analyse.

IV. Schwefelsäure (1:1).

V. Thioglykolsäure ($SH . CH_2 . COOH$).

VI. Schweflige Säure, wäßrige Lösung (etwa 5—6%ig).

VII. Seignettesalzlösung, 5%ige wäßrige Lösung.

VIII. 1,0 n-Natronlauge und 1,0 n-Salzsäure.

IX. Kaliumpyrosulfat, rein.

Die Arbeitsweise: Je nach dem Al_2O_3-Gehalt (bzw. Al-Gehalt) wägt man folgende Mengen der Substanz in einer Platinschale (etwa 7 *cm* Durchmesser bzw. 100 *ccm* Inhalt) ein:

bis 12% Al_2O_3 (oder 6,25% Al) = 200 *mg*
12 „ 24% „ („ 12,5 % Al) = 100 *mg*
24 „ 48% „ („ 25,0 % Al) = 50 *mg*.

[1]) Siehe im I. Teil der Arbeit; diese Ztschrft. **126**, 430 (1943), Abschnitt 3.

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nr.	Art des Materials	Vergleichsanalysen (gegeben)			Einwage je Versuch	Photometrisch gefunden			Größte Abweichung vom Mittelwert ±% Al od. Al_2O_3	In Gegenwart von TiO_2		In Gegenwart von Mn		Weitere Zusammensetzung des Materials
		Fe_2O_3 %	Al %	Al_2O_3 %	mg	Fe_2O_3 %	Al %	Al_2O_3 %		%	absolut mg	%	absolut mg	
1	Schweißschlacke	4,06 4,01	—	1,74 a) 1,71	200 204	4,10 4,05	—	1,70 1,70	0	—	—	—	—	46,7% CaO 13,4% F 4,72% Na_2O 23,24% SiO_2
2	Talkum I . . .	6,85 6,88	—	1,81 a) 1,78	200 200	6,83 6,83	–	1,80 1,84	0,02	—	—	—	—	29,6% MgO 56,5% SiO_2
3	Asbest	9,50 9,48	—	6,70 a) 6,75	102 105	9,45 9,45	—	6,74 6,70	0,02	—	—	—	—	26,2% MgO 3,8% CaO 42,0% SiO_2
	Talkum II . . .	1,78	—	12,29 a)	100 101	1,74 1,76	—	12,27 12,33	0,03	—	—	—	—	30,1% MgO 42,4% SiO_2
5	Feldspat	< 0,05	—	20,45 a) 20,52	100 100	<0,05	—	20,48 20,40	0,04	—	—	—	—	67,4% SiO_2 4,4% K_2O 4,9% Na_2O
6	Glimmer	5,44 5,48	—	28,70 a) 28,59	50,4 49,8 51,0	5,49 5,52 5,49	— — —	28,62 28,66 28,53	0,06	3,43	1,71	—	—	47,2% SiO_2 8,5% Alkalien
7	Schmirgel . . .	31,63 31,50	—	50,03 a) 50,12	40,1 40,1 40,4	31,55 31,55 31,63	— — —	50,06 50,29 50,15	0,12	—	—	—	—	—
8	Kryolith	< 0,05	12,05 a) 12,00	—	150 150	<0,05	12,01 11,96	—	0,03	—	—	—	—	–

9	Aluminiumfluorid	< 0,05	28,20 a) 28,11	- - —	41,2 41,0	< 0,05	28,19 28,28 28,33	- - - —	0,07	—	—	—	—	—
10	Synthetische Lösungen von Fe, Al, Ti u. Mn	I II III	—	- -	2,37 a) 2,37 2,37	200 200 200	- -	- -	2,39 2,41 2,37	0,02	10 20 30	20 40 60	10 10 10	20 20 20	
11	,,	IV V VI	10,06 20,12 30,18	- - - - —	15,03 b) 15,03 15,03	100 100 100	10,14 20,05 29,02	— — —	15,07 15,02 14,95	+ 0,04 — 0,01 — 0,08	10 20 30	10 20 30	30 20 10	30 20 10	- - -
12	Schweißpulver .		4,69 4,75	— - -	5,90 b) 5,92	200 200	4,71 4,71	— —	5,94 5,89	0,03	40,12	80,24	8,64	17,3	—
13	Ferro-Al-Ti . .	—	8,51 c) 8,49	-	100 100 100	— —	8,61 8,50 8,52	- - -	0,07	61,8	61,8	—	—	36,80% Ti
14	Ferro-Al-Ti . .		60,57 c) 60,38	—	40,5 40,6 41,8	- -	60,50 60,28 60,78		0,26	24,2	17,0	—	—	20,38% Ti
15	Ferro-Al-Si-Mn .	—	21,54 d) 21,50	—	70,5 69,9 70,1	- -	19,57 19,61 19,61	-	0,04	—	—	18,32	13,0	1,85% Ti
16	Ferro-Al-Si-Mn .	—	21,67 d) 21,61	—	61,4 60,5 61,2	—	19,94 19,95 19,83	—	0,05	—	—	18,20	11,0	1,81% Ti
17	Ferro-Al	—	49,88 d) 49,73	—	41,8 41,2 40,3	—	48,26 48,55 48,34	—	0,11	—	—	—	—	1,28% Ti

a) Bestimmt nach dem Ammoniak-Trennungsverfahren, aus der Differenz der Oxyde $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2$.
b) Bestimmt nach dem Acetat-Trennungsverfahren, aus der Differenz der Oxyde $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + TiO_2$.
c) Bestimmt als Phosphat, nach vorheriger elektrolytischer Trennung (mittels Quecksilberkathode) von Fe u. Ti.
d) Bestimmt als Phosphat, Verfahren des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (siehe im Text).

Zu der Einwage gibt man etwa 15 *ccm* Fluorwasserstoffsäure (40%ig) sowie 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und dampft auf einer Heizplatte möglichst schnell ab, so daß nach etwa 1 Stde. die Schwefelsäuredämpfe verschwunden sind. Auf den Trockenrückstand in der Schale gibt man möglichst genau (Salzfehler!) 3 *g* Kaliumpyrosulfat und schließt auf offener Gasflamme auf, indem man zur Vermeidung von Spritzverlusten zunächst nur schwach erhitzt, bis das Pyrosulfat geschmolzen ist. Erst dann erhitzt man unter ständigem Umschwenken der Schale allmählich stärker bis zur Rotglut bzw. bis zum klaren (oder schlierenbildenden) Schmelzfluß. Anschließend steigert man die Temperatur bis zur hellen Rotglut, bis in der Schmelze normales Sulfat krystallisiert und die Schmelze erstarrt.

Der ganze Schmelzaufschluß nimmt etwa 2—3 Min. in Anspruch. Liegt die Tonerde ursprünglich als Korund vor, so gelingt der Aufschluß nach einmaligem Schmelzen nicht immer quantitativ. Auch aus anderen Gründen ist der Aufschluß zuweilen bis zur Sulfatkrystallisation nicht beendet (zu schnelles und starkes Erhitzen usw.). In solchen Fällen gibt man zu der erkalteten Schmelze 8—10Tropfen konz. Schwefelsäure (D 1,84) und wiederholt dann den Aufschluß. Von den in Tabelle I (S. 116/117) angeführten Beleganalysen war der Aufschluß jedoch in jedem Fall beim ersten Aufschluß quantitativ. Schwierigkeiten ergaben sich nur beim Schmirgel, in dem die Tonerde bekanntlich als Korund vorliegt. (Im allgemeinen ist dieser Schmelzaufschluß deshalb erforderlich, um das Fluor schnell und quantitativ aus dem Abdampfrückstand zu entfernen, was sonst selbst durch zweimaliges Abdampfen mit Schwefelsäure nicht zu erreichen ist; es sei denn, man verwendet größere Säuremengen, die jedoch beim Eindampfen zu viel Zeit erfordern würden.)

Die kalte Schmelze übergießt man in der Schale mit etwa 40 *ccm* heißem Wasser und gibt etwa 5 Tropfen konz. Salzsäure (D 1,19) hinzu. Auf einer Heizplatte läßt man den Rückstand bei etwa 80—90° sich klar lösen und spült dann die Lösung sofort in einen 500 *ccm*-Meßkolben über, so daß das Lösungsvolumen im Meßkolben zum Schluß etwa 80—100 *ccm* beträgt. Jetzt setzt man 10 *ccm* einer Lösung von schwefliger Säure (5—6%ig) hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Die Lösung läßt man etwa 3 Min. lang kräftig sieden, bis sie nur noch ganz schwach nach SO_2 riecht.

(Die Zugabe von schwefliger Säure erfolgt aus verschiedenen Gründen. Einerseits soll etwa vorliegendes EisenIII reduziert werden, besonders wenn das Eisen zugleich mittels Thioglykolsäure bestimmt werden soll. Andererseits soll aber der größte Teil etwa vorhandenen Titans durch Hydrolyse zur Abscheidung gebracht werden. Im letzteren Fall trübt sich die Lösung deshalb beim Kochen mit schwefliger Säure rasch; liegt viel Titan vor, so ist die Lösung schon beim Aufnehmen der Schmelze getrübt.

Beides hat jedoch keinen Einfluß auf die Al-Bestimmung, wenn die abgeschiedene Meta-Titansäure nicht extrem hohe Werte annimmt.)

Nach dem Erhitzen kühlt man die Lösungen unter fließendem Wasser ab und füllt mit Wasser bis zur Kolbenmarke auf (durchschütteln!). Ist die Lösung durch weiße Titansäure getrübt, so filtriert man einen Teil der Lösung durch ein trockenes (dichtes) Filter in ein trockenes Becherglas. In dieser klaren (gegebenenfalls filtrierten) Stammlösung kann man nun die Tonerde und zugleich das Eisen photometrisch wie folgt bestimmen:

Die Bestimmung der Tonerde: Mittels geeichter Pipette (besser Bürette) entnimmt man der klaren (gegebenenfalls filtrierten) Lösung genau 10 *ccm* und gibt sie in einen 100 *ccm*-Meßkolben, der zweckmäßig oberhalb der Marke eine kuglige Erweiterung hat. Dann gibt man 1 Tropfen Thioglykolsäure hinzu sowie 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und neutralisiert die Lösung in der Weise, daß zunächst die farblose Lösung mit 1 Tropfen 1,0 n-Natronlauge deutlich in Rot umschlägt. Mit 2 Tropfen 1,0 n-Salzsäure wird die Lösung wieder entfärbt[1]), wobei in Gegenwart von Eisen vorübergehend ein grünblauer Farbton zu beobachten ist, besonders bei größeren Eisenmengen[2]). Dann gibt man 20 *ccm* der Pufferlösung (p_H-Wert 3,8) hinzu und läßt zum Schluß aus einer Bürette genau 15 *ccm* der Eriochromcyaninlösung zufließen. Nun verdünnt man bis zur Marke, schüttelt durch und stellt den Kolben auf eine gut heizende Kochplatte, bis die Lösung zu sieden beginnt. Nach dem ersten Aufwallen der siedenden Lösung stellt man den Kolben sofort in fließendes Wasser und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Nach Erreichung der Zimmertemperatur entfernt man den Kolben aus dem Kühlbad und läßt ihn zunächst 1 Stde. stehen (Wartezeit!). Anschließend kann die Lösung zu jeder Zeit photometriert werden. Beim Pulfrich-Photometer füllt man die Lösung in eine 5 *mm*-Küvette und mißt mit dem Filter S 53 unter Verwendung der HQE.-Birne. In den Vergleichsstrahlengang kommt eine „Blindprobe", die man zugleich mit der eigentlichen Probe unter Verwendung der gleichen Chemikalienmengen behandelt hat, also 15 *ccm* Flußsäure, 2 *ccm* Schwefelsäure, 3 *g* Kaliumpyrosulfat usw. Diese Blindprobe hat lediglich den Zweck, etwaige Verunreinigungen der Chemikalien zu kompensieren[3]).

Die Berechnung erfolgt auf Grund der ermittelten Extinktion für

---

[1]) Es hat sich gezeigt, daß bis zu 5 Tropfen ein Überschuß an 1,0 n-Salzsäure keinen Einfluß auf die Farbwerte hat, obwohl dabei nach Zugabe der Pufferlösung der p_H-Wert bis auf 3,47 gesunken ist. Es ist jedoch besser, den Säureüberschuß enger zu begrenzen und nicht mehr als 1 – 2 Tropfen zu verwenden. — [2]) Siehe hierzu im I. Teil der Arbeit; diese Ztschrft. **126**, 439 (1943), Abschnitt 5. — [3]) Die Blindprobe braucht bei Serienanalysen jedoch nicht jedesmal neu angesetzt zu werden; eine einmal auf 500 *ccm* gebrachte Blindprobe kann restlos für jede weitere Kompensationslösung verbraucht werden.

5 *mm* Schichtdicke (E_o—E_F) durch Multiplikation mit einem empirisch ermittelten Faktor:

$$\frac{(E_o - E_F)\, 5\ mm\ .\ 32{,}68}{\text{Ew in } mg} = \%\ Al_2O_3$$

oder:

$$\frac{(E_o - E_F)\, 5\ mm\ .\ 17{,}24}{\text{Ew in } mg} = \%\ Al.$$

Dabei bezieht sich die Einwage (Ew.) auf den 10 *ccm*-Anteil, der von der Stammlösung entnommen wurde (also 4,2 oder 1 *mg*). Die Faktoren sind unter Berücksichtigung des Salzfehlers ermittelt und gelten selbstverständlich nur für die angeführten Bedingungen unter Verwendung von 3 *g* Kaliumpyrosulfat.

Die Bestimmung des Eisenoxydes (Gesamt-Eisengehalt): Von der auf 500 *ccm* gebrachten, gegebenenfalls filtrierten Stammlösung entnimmt man mittels Pipette weitere 25 *ccm* in einen 100 *ccm*-Meßkolben. Dazu gibt man 1 *ccm* der Seignettesalzlösung[1]), etwa 5—8 Tropfen Thioglykolsäure und nach gutem Durchschütteln 2 *ccm* Ammoniak (D 0,91). Die je nach dem Eisengehalt mehr oder weniger rotviolett gefärbte Lösung wird auf 100 *ccm* bis zur Kolbenmarke verdünnt und kann sofort photometriert werden. [Die lösliche, rotvioletteEisenkomplexfärbung ist mehrere Stunden lang konstant und zersetzt sich erst nach etwa 6 Stdn. langsam infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff[2])]. Da die Färbung genau dem Gesetz von Lambert-Beer folgt, kann sie je nach der Intensität bei 10—50 *mm* Schichtdicke gemessen werden. Die Messung erfolgt mit dem Grünfilter S 53 (HQE.-Birne).

Aus der ermittelten Extinktion berechnet man wie üblich den Extinktionskoeffizienten $k\ \left(\frac{E}{\text{Schichtdicke in } cm}\right)$ und daraus den Gesamt-Fe_2O_3-Gehalt wie folgt:

$$\frac{k\ .\ 4{,}141}{\text{Ew (in } mg)} = \%\ Fe_2O_3.$$

[Die Einwage (Ew) bezieht sich in diesem Fall auf die ursprüngliche Einwage der Substanz, also 0,2, 0,1 oder 0,05 *g*.]

b) Verfahren nach vorheriger Abtrennung des Aluminiums.

Liegen in der zu untersuchenden Substanz neben nur geringen Mengen Aluminium oder Tonerde größere Mengen störender Elemente vor, so

[1]) Obwohl infolge der Abwesenheit von Ammoniumsalzen kaum ein Ausfallen von $Al(OH)_3$ zu befürchten ist, entstehen doch bei höheren Al-Gehalten zuweilen Trübungen, die aber auch auf Hydroxyde des Titans oder Mangans zurückgeführt werden können. Das Seignettesalz dient daher zur Maskierung von Ti, Mn oder Al; die Lösung bleibt so in jedem Fall klar. — [2]) Siehe hierzu: H. W. Swank und M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 7 (1938); vgl. diese Ztschrft. **123**, 417 (1942).

muß nach einem der bekannten Verfahren das Aluminium vorher durch eine Zwischenfällung isoliert werden. Ebenso kann auch z. B. die zur Bestimmung der Erdalkalien erforderliche vorherige Fällung der Sesquioxyde oder des Titans (als Hydroxyde, Acetate usw.) im gleichen Analysengang zur Al- bzw. Fe-Bestimmung verwertet werden. Gleichgültig, ob die Fällung als Hydroxyd nach der Ammoniak-Trennungsmethode[1]), der Thioglykolsäuremethode[2]), als basisches Acetat nach der Acetat-Trennungsmethode[3]) oder als Phosphat nach dem Ammonium-Thiosulfatverfahren[4]) erfolgt (hier sind nur die bekanntesten Verfahren angeführt), in jedem Fall wird der Niederschlag abfiltriert und nach gutem Auswaschen in einer Platinschale (100 *ccm* Inhalt) verascht. Es braucht hier jedoch nur bei dunkler Rotglut bis zum Verbrennen des Papierfilters geglüht zu werden, wie überhaupt jedes längere Glühen nur nachteilig für den folgenden Aufschluß sein kann.

Der Glührückstand wird dann mit 3 *g* Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und im übrigen genau so behandelt wie unter a) beim Normalverfahren bereits beschrieben worden ist.

c) Beleganalysen.

Nach dem angeführten Verfahren ist nun eine Reihe praktischer Analysen von Silicaten und Ferrolegierungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I, S. 116/117 (Proben Nr. 1—17) wiedergegeben.

Aus den Werten der Proben 1—9 ist zu ersehen, daß sich sowohl niedrige als auch höhere Al_2O_3- oder Al-Gehalte mit durchaus befriedigender Genauigkeit bestimmen lassen. Selbst so hohe Werte wie beim Schmirgel (Probe 7 = 50% Al_2O_3) lassen sich noch mit bemerkenswerter Genauigkeit bestimmen ($\pm$0,12% Abweichung vom Mittelwert). Die Proben 7 und 9 sind übrigens auf einer normalen Analysenwaage mit 0,1 *mg* Empfindlichkeit eingewogen bei gleichzeitiger Abänderung des beschriebenen Verfahrens: Der Aufschluß erfolgte mit 6 *g* Kaliumpyrosulfat (statt 3 *g*); die Lösung wurde dementsprechend auf 1 *l* gebracht statt auf 500 *ccm*; zum Versuch wurden jedoch wie üblich 10 *ccm* entnommen. Damit wurde bei der Schmirgelprobe z. B. ein besserer Aufschluß erzielt, wobei trotzdem der Salzgehalt der Lösung der gleiche blieb wie bei der normalen Ausführungsform (3 *g* $K_2S_2O_7$ auf 500 *ccm*).

Die Vergleichsanalysen der Proben 1—9 wurden durch Fällung der Hydroxyde von Fe +Al (bzw. Ti) mit Ammoniak nach dem in der

[1]) Siehe die einschlägige Buchliteratur der analytischen Chemie. — [2]) Siehe C. Mayr und A. Gebauer, diese Ztschrft. **113**, 189 (1938). — [3]) Siehe u. a. Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, S. 50 (1939). — [4]) Siehe u. a. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, S. 44 (1939) oder Bd. II, S. 69 (1941).

Gesteinsanalyse[1]) üblichen Verfahren durchgeführt. Die Trennung der geglühten Oxyde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ($+TiO_2$) erfolgte durch oxydimetrische Titration des Eisens nach dem Bichromatverfahren bzw. colorimetrische Bestimmung des Titans mittels Wasserstoffperoxyds; das Aluminiumoxyd wurde also aus der Differenz ermittelt.

Um das Verfahren in Gegenwart größerer Mengen von TiO_2 bzw. Mn zu prüfen, wurden zunächst die als Proben 10 und 11 bezeichneten Versuche mit synthetischen, genau definierten Lösungen durchgeführt (I—VI). Das Titan wird bekanntlich durch Hydrolyse mittels schwefliger Säure als Metatitansäure abgeschieden, wobei bei größeren Niederschlagsmengen zu befürchten war, daß Al bzw. Fe durch Absorption von der fein zerteilten Metatitansäure mitgerissen wird. Wie sich selbst bei so extremen Verhältnissen des Versuches III zeigt (2,37% Al_2O_3 in Gegenwart von 30% TiO_2), ist jedoch kein Einfluß auf die Al_2O_3-Werte festzustellen. Wohl aber fallen die Fe_2O_3-Werte zu niedrig aus, sobald eine absolute TiO_2-Menge von 20 *mg* in der hydrolysierten Lösung überschritten wird. (Der bei Versuch VI gegebene Wert von 30,18% Fe_2O_3 fällt um 1,16% zu niedrig aus; es werden nur 29,02% wiedergefunden.) Daß bei so extrem hohen TiO_2-Mengen tatsächlich kein Mitreißen von Aluminium beobachtet werden konnte, ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Fällung des Titans keineswegs quantitativ ist. Da Titan an sich jedoch überhaupt nicht mit Eriochromcyanin reagiert[2]), ist dies auch in diesem Zusammenhang bedeutungslos. Es soll lediglich die Hauptmenge des Titans abgeschieden werden, um eine zum Photometrieren absolut klare Lösung zu erhalten. — Das Mangan stört übrigens — wie zu erwarten — in allen angeführten Grenzen (bis zu 30 *mg* Mn absolut) in keiner Weise.

Mit den Versuchen 12—14 sind praktische Analysen von einem Schweißpulver bzw. von zwei Ferro-Al-Ti-Legierungen wiedergegeben, die das oben Gesagte bestätigen; selbst in Gegenwart so extrem hoher TiO_2-Mengen wie bei der Probe 13 (61,8 *mg* TiO_2 absolut) werden doch die richtigen Al-Werte wiedergefunden. Bei der Probe 12 zeigt sich übrigens, daß trotz des hohen TiO_2-Gehaltes von 40,12% (80,24 *mg* TiO_2 absolut) noch der richtige Wert für Fe_2O_3 gefunden wird. Das Mitreißen von Fe in der Metatitansäure tritt also nur bei höheren Eisengehalten als meßbarer Fehler in Erscheinung. (Eine genaue Grenze des maximal statthaften Fe_2O_3-Gehaltes ist allerdings bisher nicht ermittelt worden.) — Die Vergleichsanalysen wurden bei den besprochenen Versuchen 10—14 nach dem Acetat- bzw. Phosphatverfahren durchgeführt; im letzteren Fall erfolgte die Abtrennung des Eisens bzw. Titans mittels Elektrolyse

[1]) Siehe z. B. E. Dittler, Gesteinsanalytisches Praktikum, S. 11 (1933). — [2]) Siehe im I. Teil dieser Arbeit; diese Ztschrft. **126**, 440 (1943), Abschnitt 5.

an der Quecksilberkathode. Die ermittelten Werte stimmen mit den photometrischen Werten gut überein. (Der sehr hohe Al-Gehalt der Probe 14 wurde photometrisch mit der oben bereits angeführten Abänderung des Verfahrens durch Auffüllen der Probe auf 1 *l* usw. bestimmt.)

Die ermittelten Werte bei den Proben 15—17 (Ferrolegierungen) sind gleichfalls richtig und stimmen mit den Vergleichsanalysen überein. Die Vergleichsanalysen wurden jedoch nach dem gebräuchlichen Phosphatverfahren [Methode des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute[1])] bestimmt, hierbei wird bekanntlich das Titan als Phosphat mitgefällt. Die in Tabelle I (S. 116/117) angeführten Werte für die Vergleichsanalyse sind dementsprechend höher ausgefallen. Hier zeigt sich ein beachtenswerter Vorteil des photometrischen Verfahrens besonders deutlich: Während bei dem Phosphatverfahren — abgesehen von der umständlicheren gravimetrischen Arbeitsweise — eine nachträgliche Trennung des Titans vom Phosphat-Glührückstand erfolgen muß, wird beim photometrischen Verfahren sofort der richtige Al-Wert gefunden.

Die unter b) angeführte Modifikation des Normalverfahrens wurde bei allen Proben (1—17) nicht angewendet.

2. Die Bestimmung des Aluminiums im unlegierten Stahl[2]).

a) Grundsätzliche Bemerkungen und Vorversuche.

Die photometrische Schnellbestimmung des Aluminiums im Stahl mittels Eriochromcyanins ist bereits von W. Koch[3]) beschrieben worden. Abgesehen von der bereits im ersten Teil dieser Arbeit besprochenen Unsicherheit hat das Verfahren jedoch als Betriebs-Schnellanalyse noch manuelle Nachteile, die insbesondere in der Verwendung der Elektrolysenvorrichtung zur Abscheidung des Eisens an der Quecksilberkathode begründet sind. Allein aus diesem Grunde ist die Anwendung des Verfahrens für Serienanalysen nicht gut möglich. Deshalb wurde das an sich nur für höhere Al-Gehalte z. T. gebräuchliche Natronlauge-Trennungsverfahren überprüft und zum Gegenstand genauerer Versuche gemacht.

Bereits W. Koch teilt in seiner Arbeit diesbezügliche Versuche mit, die aber nach seiner Feststellung negativ verliefen aus folgenden Gründen: 1. Die zur Trennung erforderliche Natronlauge ist nie ganz Al-frei. 2. Die Löslichkeit der Glasgeräte in starker Natronlauge bewirkt unkontrollierbare Streuungen der Al-Werte. 3. Die Natronlaugetrennung bewirkt infolge der Absorption von Aluminat im Eisenhydroxydniederschlag Minderbefunde, die wegen nicht hinreichend genau einzuhaltender Versuchsbedingungen nicht konstant zu halten sind.

[1]) Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, S. 44 (1939) und Bd. II, S. 69 (1941). — [2]) In diesem Zusammenhang sind konkret Mo-, V-, Cr- und Ni-freie Stähle zu verstehen. — [3]) Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **2**, 43 (1938).

Der erste angeführte Grund ist keineswegs einleuchtend, da die Verunreinigung der Chemikalien durch Al mit einer an sich erforderlichen Blindprobe kompensiert werden kann. — Der zweite Einwand bezieht sich offenbar auf die Verwendung von heißer Natronlauge bei der Fällung. Jedenfalls konnte bei kalter Fällung mit etwa 10%iger Natronlauge in keiner Weise eine Al-Aufnahme aus den Glasgeräten beobachtet werden. Auch bei unter gleichen Bedingungen erfolgten Heißfällungen konnte innerhalb der relativ kurzen Versuchsdauern keine Al-Aufnahme in meßbaren Mengen ermittelt werden, wenn Jenaer Glasgeräte verwendet wurden. Lediglich wenn einfaches Thüringer Glas benutzt wurde, konnte bei längerer Einwirkung heißer Lauge eine meßbare, z. T. allerdings erhebliche Al-Aufnahme beobachtet werden. Der dritte Grund ist verständlich; die Absorption von Aluminat durch den Eisenhydroxydniederschlag ist bekannt und hat im allgemeinen auch die Verdrängung der klassischen Natronlaugetrennung zugunsten besserer Verfahren bewirkt[1]). Im Prinzip kommt es hier jedoch keineswegs auf eine quantitative Trennung des Aluminiums vom Eisen an, sondern lediglich auf die Schaffung konstanter bzw. reproduzierbarer Trennungsbedingungen.

Da nach eingehenden Vorversuchen die oben unter 1. und 2. angeführten Punkte unter bestimmten Voraussetzungen als hinfällig angesehen werden konnten, blieb noch die Frage der Erzielung reproduzierbarer Versuchsbedingungen zu klären. Mit der im folgenden beschriebenen Arbeitsweise konnte auch diese Frage zufriedenstellend gelöst werden.

b) Die Natronlaugetrennung.

Eine genau 1 *g* Fe enthaltende $FeCl_3$-Lösung, die ferner 5 *ccm* freie Salzsäure (D 1,19) und 815 γ Al enthielt, wurde durch einen auf 1 *mm* Halsdurchmesser ausgezogenen Glastrichter (etwa 60 *mm* Durchmesser) bei Zimmertemperatur in 100 *ccm* kalte Natronlauge (10% NaOH) gegossen; die Natronlauge wurde dabei in einem Becherglas ständig kräftig umgeschwenkt. Der Rest der Eisenlösung aus Glas und Trichter wurde mit etwas Wasser nachgespült und die alkalische Lösung mit dem gefällten Eisenhydroxyd in einem Meßkolben auf 250 *ccm* aufgefüllt. Nach Filtration der Lösung durch ein trockenes Filter wurden 50 *ccm* des klaren Filtrates (= 163 γ Al) in einen 100 *ccm*-Meßkolben abpipettiert, gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 20 *ccm* Acetat-Pufferlösung (p_H-Wert 3,8) versetzt und nach Zugabe von 15 *ccm* Eriochromcyaninlösung (0,1%ig) wie üblich durch Erhitzen usw. behandelt. Die nach 1 Stde. durchgeführte (E_o—E_F)-Messung ergab in sechs gleichen Einzelversuchen die in Tabelle II (S. 125) angeführten Werte. (Eine „Blindprobe"

[1]) Siehe R. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Bd. III, S. 441 (1942).

ohne Al wurde in gleicher Weise hergestellt und als Kompensationslösung in den Vergleichsstrahlengang gestellt.)

Die Extinktionen für 163 γ Al sind also bei allen 6 Versuchen konstant. Auch für jede andere Al-Konzentration zwischen 0 und 250 γ Al waren die Werte stets untereinander konstant, so daß damit also die Reproduzierbarkeit der Werte bewiesen ist. Damit ist auch der unter a) erwähnte dritte Einwand hinfällig; die Natronlaugetrennung des Eisens vom Aluminium zur photometrischen Bestimmung ist durchaus möglich, wenn die obigen Fällungsbedingungen eingehalten werden, d. h. also, wenn die Fällung des Eisens 1. bei Zimmertemperatur vorgenommen wird und 2. die Eisenlösung in einem dünnen Strahl in überschüssige Natronlauge eingebracht wird.

Die in Tabelle II angeführte Extinktion für 163 γ Al/100 *ccm* von 0,824 (im Mittel) entspricht nun tatsächlich nicht etwa der gegebenen Al-Menge; nach den im ersten Teil der Arbeit angeführten Eichkurven von reinen Al-Lösungen ist der wirkliche (E_o—E_F)-Wert für 163 γ Al = 1,00. Der um 0,176 niedrigere (E_o—E_F)-Wert entspricht also im allgemeinen der vom Eisenhydroxyd absorbierten Al-Menge. Der sich durch den hohen Salzgehalt der Lösung ergebende „Salzfehler" (durch Neutralisation der Natronlauge mit Salzsäure enthält der mit Eriochromcyanin zur Reaktion gebrachte Lösungsanteil etwa 3 *g* NaCl) ist tatsächlich nur unwesentlich. Nach dem im ersten Teil hierzu Gesagten[1]) hat gerade NaCl nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Eriochromcyaninreaktion mit Al; der Farbwert wird bei 3 *g* NaCl/100 *ccm* Versuchslösung nur um 0,03 (E_o—E_F) herabgedrückt.

Tabelle II.

Gegeben γ Al	($E_o - E_F$) 5 *mm* Schicht Filter S 53
163	$0{,}82_5$
„	$0{,}82_3$
„	$0{,}82_5$
„	$0{,}82_5$
„	$0{,}82_3$
„	$0{,}82_4$

Von allen weiteren durchgeführten Modifikationen der Natronlaugetrennung seien vergleichsweise nur die folgenden zwei näher erläutert (Tabelle III, S. 126).

Erhitzt man also nach erfolgter Fällung bei Zimmertemperatur (Fällungsweise I in Tabelle III) die Lösungen noch zum Sieden, so ergeben sich Streuwerte mit der deutlichen Tendenz zu Minderbefunden. Demnach bewirkt gerade ein Erhitzen der Lösungen in erhöhtem Maße die Absorption von Aluminat durch EisenIII-hydroxyd.

[1]) Siehe im I. Teil dieser Arbeit; diese Ztschrft. **126**, 436 (1943), Abschnitt 4.

Tabelle III.

Fällungsweise	$(E_o - E_F)$ 5 *mm* Schicht Filter S 53
I. Fe-Lösung (mit 815 γ Al) durch einen 1 *mm*-Lochtrichter in bewegte Natronlauge gegossen, jedoch nachträglich bis zum Sieden erhitzt	0,715 0,820 0,790 0,782 0,723
II. Fällung bei Zimmertemperatur, jedoch Fe-Lösung (mit 815 γ Al) in einem Guß in die Natronlauge gegeben	0,750 0,830 0,780 0,705

Ein anderer Effekt zeigt sich bei der zweiten angeführten Fällungsweise, bei der die Eisenlösung in einem Guß in die Natronlauge eingebracht wurde. Obwohl auch hier die Fällung bei Zimmertemperatur erfolgte, sind doch Minderbefunde und Streuwerte zu beobachten. Der Grund hierfür ist aber offenbar in lokalen Konzentrationsdifferenzen innerhalb der reagierenden Lösungen zu suchen, die eine sofortige Aluminatbildung stellenweise verhindern. Es kommt wohl infolge dieser Konzentrationsdifferenzen zwischen der (sauren) Eisenlösung und der Natronlauge zu örtlichen, neutral reagierenden Zonen innerhalb der Lösung und demzufolge wahrscheinlich auch zur Abscheidung von Aluminiumhydroxyd, das z. T. vom Eisenhydroxyd eingeschlossen wird und bei nachträglichem Mischen der Lösungen nur sehr schwer (oder überhaupt nicht mehr) in Lösung geht. Solche Lösungen neigen daher stets zur „Klumpenbildung", d. h. das gefällte Eisenhydroxyd ballt leicht zu unregelmäßigen voluminösen Klumpen zusammen. (Zum Unterschied von der obigen richtigen Fällungsweise, bei der das gefällte EisenIII-hydroxyd stets fein und gleichmäßig in der Lösung verteilt ist.)

Bei der angeführten (richtigen) Fällungsweise war aber noch zu befürchten, daß die Zeitdauer der Einwirkung des gebildeten Aluminates auf $Fe(OH)_3$ einen ähnlichen Einfluß haben kann wie ein nachträgliches Erhitzen der gefällten Lösung. Deshalb wurden Versuche mit verschiedener Absitzzeit des EisenIII-hydroxyds nach der Fällung durchgeführt. Es ergab sich folgendes Bild:

$Fe(OH)_3$, sofort filtriert .... $(E_o - E_F)$ 5 *mm* = 0,828
„ nach ½ Stde. filtriert „ = 0,825
„ „ 1 „ „ „ = 0,825
„ „ 3 Stdn. „ „ = 0,828

(Die Bedingungen waren die gleichen wie bei den in Tabelle II (S. 125) angeführten Versuchen.)

Innerhalb einer praktisch höchstens in Frage kommenden Zeit von 3 Stdn. konnte also kein Einfluß der Zeitdauer zwischen Fällung und Filtration des Eisenhydroxydes auf die Al-Werte beobachtet werden.

Weiter war anzunehmen, daß die Natronlauge-Konzentration bzw. der Natronlaugeüberschuß von Einfluß auf die Absorption des Aluminates durch Eisenhydroxyd ist. Wenn auch die NaOH-Konzentration in allen Fällen reichlich bemessen war, so ist doch der zur Aluminatbildung erforderliche NaOH-Überschuß umgekehrt von der Säurekonzentration der Eisenlösung abhängig. Die folgenden Versuche wurden deshalb mit verschiedenen Mengen freier Salzsäure in der Eisenlösung durchgeführt, wobei das Gesamtlösungsvolumen in jedem Fall konstant auf 50 *ccm* gehalten wurde (siehe Tabelle IV).

Tabelle IV.

Freie Salzsäure (D 1,19) in 50 *ccm* der Eisenlösung *ccm*	Gefunden ($E_o - E_F$) 5 *mm* Schicht Filter S 53
2,0	0,920
5,0	0,865
10,7	0,825

(Gegeben waren 163 γ Al; im übrigen die gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen in Tabelle II, S. 125).

Demnach steigt die Aluminatabsorption durch $Fe(OH)_3$ mit steigendem Säureüberschuß, oder (umgekehrt) die Absorption ist um so geringer, je größer der NaOH-Überschuß ist. Bei praktischen Stahlanalysen ist also darauf zu achten, daß die Säurekonzentration möglichst konstant gehalten wird, wenn konstante reproduzierbare Werte erhalten werden sollen. Nach den in Tabelle IV wiedergegebenen Werten muß eine Salzsäurekonzentration von $\pm 0{,}5$ *ccm* (Salzsäure 1,19) eingehalten werden, wenn der Fehler innerhalb einer tragbaren Grenze bleiben soll. (Nach der später beschriebenen Arbeitsweise läßt sich diese Bedingung ohne Mühe einhalten.) — Das Lösungsvolumen der zu fällenden Eisenlösung hat keinen merklichen Einfluß auf die Werte; die Variation des Volumens zwischen 20 und 80 *ccm* ergab die gleichen Werte.

c) Störende Einflüsse bei der Eisenfällung und der Eriochromcyaninreaktion.

Bei dem unter 1., S. 115, beschriebenen Normalverfahren ist vor der Messung der Farblösungen eine Wartezeit von 1 Stde. vorgeschrieben. Diese Wartezeit bezieht sich jedoch nur auf Lösungen mit relativ geringem Salzgehalt bzw. auf reine Al-Lösungen. In Gegenwart größerer Salzmengen,

wie sie bei der Natronlaugetrennung unvermeidlich sind, liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger. Aus Abb. 21 geht diese Tatsache deutlicher hervor. Demnach ist in reinen Eriochromcyaninlösungen in Gegenwart der für die Stahlanalyse in Frage kommenden Salzmengen (0,3—3,0 *g* NaCl je 100 *ccm*) erst nach Verlauf von 1½—2 Stdn. völlige Konstanz der Farbwerte erreicht. Zugleich geht aus den beiden Kurven (in Abb. 21) noch hervor, daß auch die Farbwerte des Eriochromcyanins vom Salzgehalt beeinflußt werden. Weitere Versuche mit verschiedenen Salzgehalten in den Versuchslösungen sind auch aus Tabelle V zu ersehen.

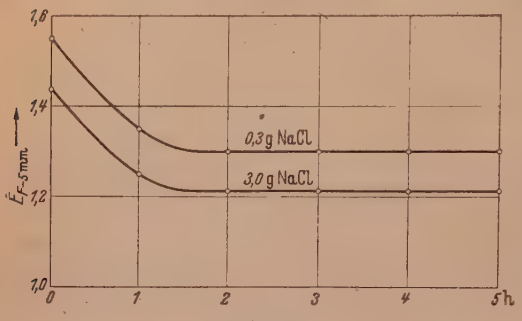


Abb. 21.
Die Abhängigkeit der Farbwerte reiner Eriochromcyaninlösungen von der Zeit bei höheren Salzgehalten der Versuchslösungen.

Tabelle V.

Gegeben Eriochromcyanin je 100 *ccm* γ	100 *ccm* der Lösung enthielten NaCl *g*	E_F 5 *mm* Schicht Filter S 53
15 000	0	$1{,}32_2$
„	0,3	$1{,}30_5$
„	0,6	$1{,}25_2$
„	3,0	$1{,}22_0$

Demnach sinkt also die Extinktion mit steigendem Salzgehalt. Bei der praktischen Analyse ist daher darauf zu achten, daß die Kompensationslösung (Blindprobe!) stets den gleichen Salzgehalt hat wie die jeweils zu untersuchende Probe.

Weiterhin hat auch das Alter der Eriochromcyaninlösung in salzhaltigen Lösungen einen geringen Einfluß, und zwar geben frisch zubereitete Lösungen etwas niedrigere E_F-Werte als gealterte Lösungen. Jedoch ist diese Erscheinung nur bei ganz frisch zubereiteten, also höchstens einige Stunden alten Lösungen zu beobachten. Immerhin kann der Fehler eine tragbare Grenze überschreiten, wenn ganz frisch bereitete Lösungen verwendet werden. Es ist daher zweckmäßig, nur mindestens 2—3 Tage alte Eriochromcyaninlösungen zu verwenden.

Zu den direkt störenden Einflüssen zählen dann auch vor allem die im Stahl möglichen Legierungselemente: Cr, Ni, Co, V, Mo und W, die z. T.

selbst mit Eriochromcyanin farbige Verbindungen geben, oder aber ihre mit Natronlauge gefällten Hydroxyde zeigen ein z. T. wesentlich anderes Absorptionsvermögen von Aluminat als $Fe(OH)_3$. — Zu den Elementen, die selbst mit Eriochromcyanin reagieren, zählen Cr, V, Mo und W; die Elemente, deren Hydroxyde ein höheres Absorptionsvermögen als $Fe(OH)_3$ haben, sind Nickel, Kobalt und gleichfalls Chrom. Da der störende Einfluß dieser Elemente in einer besonderen Arbeit näher untersucht wird, sei an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen. Das im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeitete Verfahren ist jedenfalls damit zunächst nur auf unlegierte Stähle anwendbar, oder konkreter, auf Stähle und Eisensorten, die frei von Cr, Ni, Co, V, Mo und W sind.

Die in den üblichen Grenzen vorkommenden Legierungselemente Ti, Zr, Mn und Cu stören im allgemeinen nicht. Sie fallen mit Natronlauge quantitativ als Hydroxyde aus und können die Eriochromcyaninreaktion schon deshalb nicht beeinflussen. Ihre Hydroxyde haben zwar auch ein anderes Absorptionsvermögen für Aluminat, jedoch ist es nicht wesentlich verschieden von dem des EisenIII-hydroxyds. Diese Elemente stören also nur dann, wenn sie in extrem hohen Mengen vorkommen, wobei die maximal zulässige Grenze bei etwa 3% anzunehmen ist. Innerhalb dieser Grenze liegt ein entstehender Fehler völlig innerhalb der üblichen Analysentoleranz.

Silicium stört im allgemeinen ebenfalls nicht, obwohl es bei der Natronlaugetrennung fast quantitativ als Orthosilicat in Lösung geht. Obwohl E. Eegriwe[1]) unter den störenden Anionen auch SiO_3'' erwähnt, konnte ein Einfluß des Orthosilicates in der natronalkalischen Lösung bis zu Gehalten von 10% Si (im Stahl) nicht beobachtet werden. Die in Tabelle VI angeführten Versuche bestätigen diese Tatsache.

Tabelle VI.

Gegeben Al %	Fe g	Si % (als Na_2SiO_3 zugesetzt)	$(E_o - E_F)$ 5 *mm* Schicht Filter S 53	Gefunden Al %
0,079	1	1,44	$0,83_5$	$0,078_6$
„	1	4,35	$0,84_0$	$0,079_2$
1,50	0,25	5,00	$0,86_5$	$1,49_8$
5,15	0,1	9,05	$0,61_6$	$5,16_2$

(Diese Versuche wurden mit reinen Al-freien Stahlspänen durchgeführt, denen das Aluminium in Form einer genau definierten $AlCl_3$-Lösung, das Silicium in Form einer Na_2SiO_3-Lösung zugegeben wurde.)

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 438 (1929) und **108**, 268 (1937).

Die sonst noch im Stahl vorkommenden sog. Verunreinigungen wie P, S und N haben überhaupt keinen Einfluß, zumal die im Stahl möglichen Mengen sehr gering sind.

Einen ganz empfindlichen Einfluß hat allerdings FeII. Das gefällte EisenII-hydroxyd absorbiert in außerordentlich hohem Maße Aluminat, und zwar in ganz unkontrollierbaren Grenzen (z. T. konnte eine fast restlose Al-Absorption beobachtet werden). Es ist daher Grundbedingung bei der Stahlanalyse, daß stets quantitativ oxydierte Eisenlösungen zur Fällung gebracht werden.

Ferner ist noch zu erwähnen, daß die zu fällenden Lösungen keine Salpetersäure oder freies Chlor enthalten dürfen. Beide stören die Eriochromcyanin-Reaktion mit Aluminium durch (geringfügige) Oxydation oder Chlorierung des Farbstoffes. Eine andere schädliche Wirkung zeigt sich bei Verwendung von Schwefelsäure oder Sulfaten in der Ausgangslösung. Solche Lösungen bewirken z. T. starke Streuungen der Al-Werte; es ist jedenfalls nicht gelungen, beim Lösen der Stahlproben in Schwefelsäure konstante Versuchsbedingungen zu erreichen. Eine einwandfrei reproduzierbare Trennung des Eisens vom Aluminium ist also nur in Chloridlösungen denkbar, so daß bei der Analyse von Stählen nur ein Lösen der Proben in Salzsäure statthaft ist.

Hier muß die Frage der Beschaffenheit des im Stahl vorkommenden Aluminiums berührt werden. Normale Stähle enthalten nur geringe Mengen legierten Aluminiums, das von der Beruhigung (Desoxydation) des flüssigen Stahles vor dem Guß herrührt. Absichtlich mit Al legierte Stähle können aber bis zu 10% Al enthalten. Alle diese Stähle können stets etwas Aluminium als Oxyd (Al_2O_3) enthalten. Beim Lösen solcher Stähle in Salzsäure wird aber stets nur der metallisch legierte Al-Anteil des Stahles quantitativ erfaßt, während Aluminiumoxyd nicht oder nur zum sehr geringen Teil mit in Lösung geht. Es sei deshalb vorausgeschickt, daß sich das im Rahmen dieser Arbeit erläuterte Verfahren zur Al-Bestimmung im Stahl nur auf die Bestimmung des metallischen Aluminiums beschränkt. In den normalen Stählen ist jedoch der als Al_2O_3 vorliegende Teil des Aluminiums in den weitaus meisten Fällen so gering, daß er im allgemeinen vernachlässigt werden kann.

d) Die Eichkurven bzw. die Ermittlung der Faktoren.

Da je nach dem Al-Gehalt des Stahles verschieden große Einwagen zur Analyse erforderlich sind (es können absolut nur 250 γ Al gemessen werden!), ist bei Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen zu erwarten, daß je nach der Menge des gefällten Eisenhydroxydes auch die Menge des absorbierten Aluminates verschieden hoch ist. Variiert man außerdem noch die Menge des zum Versuch gelangenden aliquoten Teiles der vom $Fe(OH)_3$-Niederschlag abfiltrierten Stammlösung, so ergeben

sich weiterhin verschieden hohe Salzgehalte der Endlösungen (Salzfehler!). Je nach den Versuchsbedingungen ergeben sich also verschiedene (E_o—E_F)-Werte für die gleiche Al-Menge. Aus diesem Grunde sind also auch jeweils verschiedene Eichkurven bzw. Faktoren zu ermitteln. Nach der später unter e) näher beschriebenen Arbeitsweise wurden deshalb für folgende vier Meßbereiche Eichkurven ermittelt (Tabelle VII).

Tabelle VII.

Meßbereich Bezeichnung	Meßbereich Al %	Einwage der Stahlprobe *g*	Stammlösungsvolumen %	Davon zum Versuch entnommen *ccm*	Absolute Aluminium-Konzentration je 100 *ccm* Versuchslösung
A	0 + 0,125	1,0	250	50	0 + 250 Al
B	0,125 + 0,50	0,25	„	„	„
C	0,50 + 2,50	„	„	10	„
D	2,50 + 12,50	0,1	500	„	„

Alle Eichkurven wurden durch Lösen von nachweislich Al-freiem Stahl (Armco-Eisen) unter Zugabe von genau definierten $AlCl_3$-Lösungen ermittelt. Die wohl allen praktischen Anforderungen gerecht werdenden vier Meßbereiche zeigten im einzelnen die in Tabelle VIII wiedergegebenen Eichkurvenwerte. Alle Werte sind das arithmetische Mittel von 5 bis 6 Einzelversuchen.

Tabelle VIII.

(E_o—E_F)-Werte für die jeweilige Al-Konzentration.

Meßbereich	*γ* Al je 100 *ccm* Versuchslösung					
	21 *γ*	52,5 *γ*	105 *γ*	187,5 *γ*	210 *γ*	250 *γ*
A	0,087	$0{,}26_1$	$0{,}54_0$	$0{,}83_9$	$1{,}12_0$	$1{,}34_0$
B	0,120	$0{,}31_3$	$0{,}60_5$	$0{,}93_0$	$1{,}23_1$	$1{,}46_3$
C	0,120	$0{,}30_4$	$0{,}58_6$	$0{,}91_5$	$1{,}21_0$	$1{,}44_0$
D	$0{,}12_2$	$0{,}31_8$	$0{,}62_0$	$0{,}94_3$	$1{,}25_0$	$1{,}50_2$

Die sich daraus ergebenden vier Eichkurven sind in Abb. 22 (S. 132) graphisch dargestellt; auf der Abscisse sind die den jeweiligen Meßbereichen entsprechenden Al-Konzentrationen in % Al angeführt. Die in Abb. 22 gestrichelt eingezeichnete Linie stellt die Kurve für reine Al-Lösungen dar; diese Versuchslösungen enthielten also nur reines Aluminiumchlorid neben der üblichen Menge Pufferlösung und Eriochromcyanin, also ohne jeden Salzgehalt usw.

Zunächst zeigt sich bei allen Kurven eine absolut geradlinige Beziehung der (E_o—E_F)-Werte zur Al-Konzentration. Es können also für jeden Meßbereich Faktoren berechnet werden. Die Ermittlung von Eichkurven ist deshalb praktisch nicht erforderlich.

Betrachtet man die Lage der einzelnen Kurven zueinander, so ergibt sich folgendes Bild.

Die Kurve A (0—0,125% Al, bei 1 *g* Einwage) beginnt nicht im Nullpunkt des Koordinatensystems, sondern bei einer Al-Konzentration von etwa 6 γ/100 *ccm*. Bezogen auf die Einwage (von 1 *g*) des Stahles werden also mindestens etwa 30 γ Al restlos absorbiert. Damit ergibt sich eine untere Erfassungsgrenze des Verfahrens von allgemein 0,0025% Al. Wenn also in diesem Meßbereich mit einem Faktor gerechnet werden soll, so müssen alle gemessenen Extinktionen um einen bestimmten Wert erhöht werden. Dieser Wert ergibt sich durch graphische Konstruktion (siehe

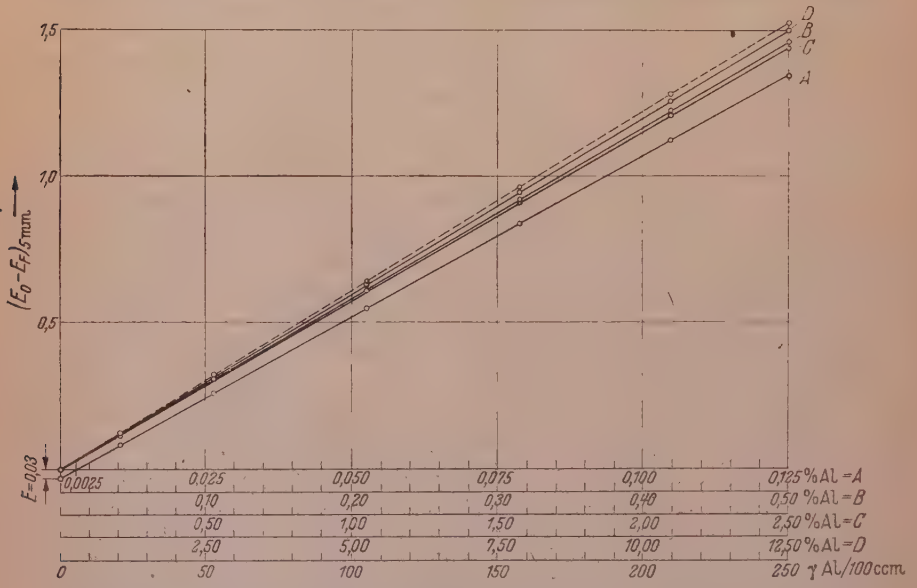


Abb. 22.

Empirische Eichkurven für die Al-Bestimmung in unlegierten Stählen bis zu 12,5% Al (4 Meßbereiche: A, B, C und D).

am Nullpunkt des Systems in Abb. 22) mit 0,03 (E_o—E_F). — Im Vergleich mit der theoretischen (gestrichelt eingezeichneten) Kurve liegt die Kurve A weiterhin allgemein wesentlich tiefer; überhaupt liegt diese Kurve von allen dargestellten weiteren Kurven am tiefsten. Das bedeutet aber nur, daß hier infolge der größten Niederschlagsmenge von $Fe(OH)_3$ auch die stärkste Absorption von Aluminat erfolgt.

Die Kurve B (0—0,50% Al, bei 0,25 *g* Einwage) liegt zunächst höher als die Kurve A, da wegen der geringeren Niederschlagsmenge bei der Natronlaugetrennung auch die Aluminatabsorption geringer ist. Diese Kurve geht nach der Darstellung in Abb. 22 zwar vom Nullpunkt des Systems aus, obwohl dies genauer gesehen nicht ganz zutrifft. In Wirk-

lichkeit zeigt sich hier das gleiche Bild wie bei Kurve A; jedoch ist die absorbierte Mindestmenge von Aluminat hier bereits so gering, daß die Kurve praktisch vom Nullpunkt ausgehend angenommen werden kann, ganz abgesehen davon, daß bei der in Tabelle VII (S. 131) zum Ausdruck kommenden Begrenzung des Meßbereiches die unterhalb 0,125% Al liegenden Werte (also bis zum Nullpunkt hin) praktisch gar nicht ausgewertet werden.(Die Werte bis 0,125% Al werden besser im Meßbereich A erfaßt.)

Die Kurve C (0,50—2,50% Al, bei 0,25 *g* Einwage) liegt nun charakteristischerweise tiefer als die Kurve B, obwohl hier die gleiche Niederschlagsmenge von $Fe(OH)_3$ vorlag. Das heißt also, daß die Aluminatabsorption im $Fe(OH)_3$-Niederschlag weithin auch von der Al-Konzentration abhängig ist. Je größer also die Aluminatmenge ist, um so größer ist auch die Absorption im Eisenniederschlag. Im übrigen ergibt sich jedoch hinsichtlich der Nullpunktlage der Kurve das gleiche Bild wie bei der Kurve B.

Die Kurve D schließlich (2,50—12,50% Al, bei 0,1 *g* Einwage) liegt am höchsten, da der Eisenniederschlag am geringsten ist, und zwar trotz der noch höheren Al-Konzentration als bei der Kurve C. Die bei stärkerer Al-Konzentration auch höhere Absorption ist also offenbar begrenzt, oder aber sie wird durch den sehr geringen Eisenniederschlag praktisch kompensiert und tritt nicht mehr meßbar in Erscheinung. Im Vergleich zu der (gestrichelten) theoretischen Kurve liegt diese Kurve übrigens nur unwesentlich tiefer, was aber zum größten Teil auch nur auf den Salzgehalt der Lösung zurückgeführt werden kann. Das heißt also, daß bei geeigneten Versuchsbedingungen praktisch eine quantitative Trennung des Aluminiums vom Eisen durchaus möglich ist, besonders, wenn die Eisenlösung fast neutral ist (siehe hierzu die Ausführungen zu den Versuchen in Tabelle IV, S. 127).

Aus den besprochenen vier Eichkurven lassen sich also den in Tabelle VIII (S. 131) wiedergegebenen (E_o—E_F)-Werten entsprechend folgende vier Berechnungsformeln bzw. Eichfaktoren berechnen:

Für den Meßbereich A (0,0025–0,125% Al) = (E 5 *mm* + 0,03) . 0,0913 = % Al
„ „ „ B (0,125—0,50% Al) = E 5 *mm* . 0,342 = % Al
„ „ „ C (0,50—2,50% Al) = E 5 *mm* . 1,737 = % Al
„ „ „ D (2,50—12,50% Al) = E 5 *mm* . 8,33 = % Al.

e) Die Arbeitsweise.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien:

I. Eriochromcyaninlösung (0,1%ig). Siehe unter Abschnitt 1, Abschnitt a, S. 115. — Die fertige Lösung soll jedoch in diesem Fall mindestens 2—3 Tage alt sein. Am besten ist es also, man bereitet die Lösung auf Vorrat, so daß stets gealterte Lösungen zur Verfügung stehen.

II. und VIII. wie unter 1., Abschnitt a, beschrieben.

X. Natronlauge (10%ig): In einen 5 *l*-Meßkolben wägt man möglichst genau (± 1 *g*) 500 *g* Natriumhydroxyd (z. Analyse) ein und löst es in etwa 3 *l* destilliertem Wasser. Nach dem Lösen verdünnt man bei Zimmertemperatur auf genau 5 *l*. — Die Lösung kann in Glasflaschen aufbewahrt bzw. in Vorrat gehalten werden; die bei längerem Stehen erfolgende Al-Aufnahme aus dem Glas ist ohne Einfluß, wenn die angeführten Bedingungen eingehalten werden, d. h. wenn stets mit Blindproben gearbeitet wird.

XI. Salzsäure (1 + 2).

XII. Wasserstoffsuperoxyd (30%ig).

Je nach dem Al-Gehalt wägt man folgende Mengen der Probe in ein 150 *ccm*-Bechergläschen ein:

bis 0,125% Al = 1,0 *g*
0,125 „ 2,50 % Al = 0,25 *g*
2,50 „ 12,50 % Al = 0,1 *g*.

Unter gelindem Erwärmen löst man die Späne in 10—20 *ccm* Salzsäure (1 + 2). Nach erfolgtem Lösen der Späne kühlt man die Lösung ab und gibt zunächst je nach der Einwage 2—5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) hinzu[1]). Erst jetzt fügt man 2—5 *ccm* Wasserstoffperoxyd (30%ig) hinzu[2]) und dampft die Lösung ein bis zur beginnenden Salzkrystallisation bzw. bis sich das bildende Krystallhäutchen nach einigem Umschwenken nicht mehr in der sirupartigen Eisenchloridlösung auflöst. Nach Zugabe von (möglichst genau!) 10 *ccm* Salzsäure (1 + 2) soll die Lösung wieder klar werden, es darf nur abgeschiedene Kieselsäure zurückbleiben.

(Die Einhaltung dieser Bedingungen ist wichtig, da die Säurekonzentration der Eisenlösung innerhalb $\pm 0{,}5$ *ccm* Salzsäure [D 1,19] eingehalten werden muß. Siehe hierzu unter Abschnitt b, Tabelle IV, S. 127.)

Die abgekühlte Lösung wird mit etwa 30 *ccm* Wasser verdünnt und dann in der bereits beschriebenen Weise durch einen Glastrichter (Halsdurchmesser innen 1 *mm*) in 100 *ccm* Natronlauge (10%ig) gegossen; die Natronlauge befindet sich in einem 600 *ccm*-Becherglas, das man während der Manipulation ständig kräftig umschwenkt. Es ist dabei darauf zu achten, daß man den dünnen Strahl der Eisenlösung möglichst nicht in das Zentrum der kreisenden Lauge leitet, sondern stets auf den äußersten Rand der trichterförmig nach oben geschleuderten Flüssigkeit. — Aus Glas und Trichter spült man die Reste der Eisenlösung mit destilliertem

[1]) Für die nachfolgende Oxydation mit H_2O_2 muß stets genügend freie Salzsäure zugegen sein, andernfalls ist die Oxydation ungenügend, und es wird später neben $Fe(OH)_3$ auch $Fe(OH)_2$ (!) mitgefällt. — [2]) Die Zugabe von H_2O_2 soll bei Zimmertemperatur erfolgen. In der Wärme ist die Zersetzung des H_2O_2 infolge der katalytischen Wirkung von Eisensalz zu heftig und die Oxydation meist auch nicht quantitativ.

Wasser gleichfalls in die Lauge und führt die gefällte Lösung je nach dem Al-Gehalt (bzw. Meßbereich) in einen Meßkolben über, und zwar

bei 0—2,50% Al in einen 250 *ccm*-Meßkolben und
bei über 2,50% Al in einen 500 *ccm*-Meßkolben.

Nach dem Auffüllen und Durchschütteln wird die Lösung durch ein trockenes Faltenfilter filtriert; die ersten 30—50 *ccm* des Filtrates verwirft man am besten. Von dem weiteren klaren Filtrat (Stammlösung) pipettiert man wie folgt aliquote Teile in einen 100 *ccm*-Meßkolben ab:

0 — 0,125% Al = 50 *ccm* (von 250 *ccm* Stammlösung)
0,125— 0,50 % Al = 50 „ („ 250 „ „)
0,50 — 2,50 % Al = 10 „ („ 250 „ „)
2,50 —12,50 % Al = 10 „ („ 500 „ „)

Der 100 *ccm*-Meßkolben hat oberhalb der Inhaltsmarke zweckmäßig eine kugelige Erweiterung.

Die Lösung wird wie folgt neutralisiert. Nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung stumpft man den starken NaOH-Überschuß zunächst mit Salzsäure (1 + 1) ab, bis 1 Tropfen der Säure die (rote) Lösung gerade entfärbt. Durch tropfenweise Zugabe von 1,0 n-NaOH-Lösung wird die Lösung anschließend wieder alkalisch gemacht, so daß gerade 1 Tropfen 1,0 n-NaOH-Lösung die Lösung wieder rot färbt. Mit 1—2 Tropfen 1,0 n-Salzsäure muß die Lösung zum Schluß gerade wieder entfärbt werden; es sollen nicht mehr als 2 Tropfen 1,0 n-Salzsäure im Überschuß vorliegen.

Die nun folgende Behandlung der Proben ist die gleiche wie die bereits unter 1. (Normalverfahren) beschriebene, also Zugabe von 20 *ccm* Pufferlösung, 15 *ccm* Eriochromcyaninlösung (0,1%ig), Erhitzen bis zum Siedebeginn usw. — Lediglich die Wartezeit zwischen dem Entfernen der Kolben aus dem Wasserbad und der Messung muß hier mindestens 1½ Stde. (besser 2 Stdn.) betragen. Als Kompensationslösung wird eine „Blindprobe" in den Vergleichsstrahlengang gesetzt, die man durch Lösen von 1 *g* Al-freiem Stahl bzw. parallele Behandlung mit der eigentlichen Probe erhält. Sie hat vor allem den Zweck, die in den verwendeten Chemikalien etwa vorhandenen Spuren von Aluminium zu kompensieren. Als Material für solche Blindproben hat sich das bekannte „Armco-Eisen" bestens bewährt. Es kann aber ebensogut eine entsprechende Lösung von krystallisiertem Eisen III-chlorid ($FeCl_3 . 6\,H_2O$; zur Analyse) verwendet werden; das als normale Analysenware gehandelte Eisenchlorid ist praktisch frei von Aluminium.

Selbstverständlich muß für jede Einwage (1,0, 0,25 oder 0,10 *g*) eine besondere Blindprobe angesetzt werden; aus einleuchtenden Gründen ist es nicht möglich, etwa von einer größeren Einwage entsprechende aliquote Teile der Stammlösung für die jeweilige Einwage zu verwenden.

Innerhalb des gleichen Meßbereiches kann eine solche Blindprobe jedoch für eine beliebige Anzahl von Messungen verwendet werden.

Aus den ermittelten Extinktionen für 5 *mm* Schichtdicke ergibt sich je nach dem Meßbereich die Berechnung durch Multiplikation mit den unter d) erwähnten empirischen Faktoren. Zur besseren Übersicht sind die entsprechenden Daten der Meßbereiche noch einmal in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

Meß-bereich	Meßbereich in % Al	Stamm-lösungs-volumen *ccm*	Aliquo-ter Teil *ccm*	Berechnung
A	$0{,}002_5$ — 0,125	250	50	(E 5 *mm* + 0,03) . 0,0913 = % Al
B	$0{,}12_5$ — 0,50	„	„	E 5 *mm* 0,342 = % Al
C	0,50 — 2,50	„	10	E 5 *mm* . 0,737 = % Al
D	2,50 — 12,50	500	„	E 5 *mm* . 8,33 = % Al

f) Beleganalysen.

Nach der beschriebenen Arbeitsweise ist eine Reihe praktischer Analysen durchgeführt worden, deren Ergebnisse in der Tabelle X (S. 137) zusammengestellt sind. Die zugleich angeführten Vergleichsanalysenwerte wurden nach bekannten Verfahren entweder nach vorheriger Abtrennung des Eisens durch Ausäthern oder mittels Elektrolyse an der Quecksilberkathode durchgeführt. Die Fällung des Aluminiums erfolgte entweder als Phosphat oder als Oxychinolat; die Bestimmung erfolgte bei den Vergleichsverfahren also gravimetrisch.

Die ersten 8 Proben (Tabelle X, S. 137) sind also synthetische Stähle, aus Al-freiem Eisen und Al-Testlösungen jeweils hergestellt. Das Vergleichsverfahren für diese Proben ergab völlige Übereinstimmung mit den zugesetzten Testlösungsmengen; die Testlösung selbst bestand aus reinem Aluminiumchlorid, ihre Konzentration wurde durch Fällung des Aluminiums als Hydroxyd und nachfolgendes Glühen zu Al_2O_3 ermittelt. Aus den gefundenen photometrischen Werten dieser Proben ist also eine völlige Übereinstimmung mit den Werten des Vergleichsverfahrens bzw. der absolut zugegebenen Al-Menge zu ersehen. Das Verfahren arbeitet demnach in allen Grenzen von $0{,}002_5$—12,50% Al mit bemerkenswerter Genauigkeit.

Die Proben 9—16 sind Stähle, von denen das Vergleichsverfahren zum größten Teil von anderen Laboratorien durchgeführt wurde. Außer der Probe 16 ist also auch hier Übereinstimmung der Werte zu erkennen, von den z. T. geringfügigen Differenzen abgesehen. Selbst die Probe 11 ergab trotz des Chromgehaltes von 1,14% noch Übereinstimmung der

Tabelle X.

Nr.	Art der Probe	Vergleichsanalyse (gegeben) Al %	Einwage g	Photometrisch gefunden Al %	Bemerkungen
1	Armco-Eisen, Zugabe von Al-Testlösungen	0,030$_1$	1,00	0,030$_2$ 0,030$_2$ 0,030$_4$	0,5% Si als Na-Silicat zugegeben.
2	„	0,120	„	0,122 0,120 0,119	—
3	„	0,120	0,25	0,12$_2$ 0,12$_2$ 0,12$_2$	—
4	„	0,480	„	0,47$_8$ 0,48$_0$ 0,48$_2$	2,00% Si als Na-Silicat zugegeben.
5	„	0,60$_5$	„	0,600 0,603 0,60$_1$	—
6	„	2,40	„	2,42 2,42 2,40	—
7	„	4,80$_1$	0,10	4,79 4,79 4,80	5% Si als Na-Silicat zugegeben.
8	„	12,01	„	11,95 12,00 12,01	—
9	Normalstahl MPA	0,13$_5$	0,25	0,13$_8$ 0,13$_8$ 0,13$_6$	—
10	Futter, B	0,009	1,0	0,006$_5$ 0,007$_0$ 0,006$_5$	—
11	Rohrstahl, B	0,12$_8$	0,25	0,13$_2$ 0,13$_0$	enthält 1,14% Cr und 0,97% Ti.
12	Stahl, S	0,19$_9$	0,25	0,20$_2$ 0,20$_2$ 0,20$_1$	—
13	Kolben, B	0,99$_2$	0,25	0,98$_8$ 0,99$_0$ 0,98$_8$	—
14	Stahl 4, S	3,96$_5$	0,10	3,96 3,94 3,94	—
15	Legierung 70, S	5,12	„	5,12 5,12 5,16	enthält 9,05% Si.
16	Flachstahl, B	1,40	0,25	1,47 1,47 1,45	enthält 13,25% Cr.

Werte innerhalb einer üblichen Toleranz; geringe Chromgehalte im Stahl können also praktisch unberücksichtigt bleiben. Die Probe 16 zeigt allerdings einen durch den hohen Chromgehalt bedingten Überwert; wie bereits erwähnt, stört also Chrom in größeren Mengen bei dem photometrischen Verfahren ganz entschieden.

Bemerkenswert ist vor allem die sehr gute Übereinstimmung der Werte untereinander. Das Verfahren arbeitet also sehr zuverlässig.

Die Zeitdauer der Einzelbestimmung beträgt je nach der Probebeschaffenheit bzw. Lösungsdauer 4—5 Stdn.; es können je Tag von einer Person bis zu 20 Bestimmungen bequem durchgeführt werden. Das Verfahren ist damit zwar kein ausgesprochenes Schnellverfahren, ist aber wegen seiner bequemen Durchführbarkeit gegenüber den bisher bekannten gleichwertigen Verfahren entschieden vorteilhafter und ökonomischer. Besonders bei den sehr geringen Al-Gehalten innerhalb des Meßbereiches A ($0{,}002_5$—0,125% Al) zeigt sich das photometrische Verfahren allen bisher üblichen gravimetrischen Methoden überlegen, sowohl in bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Werte als auch in ökonomischer Hinsicht (geringe Einwagen, kürzere Zeitdauer, geringer Arbeitsaufwand).

Bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen sind folgende Fehlertoleranzen möglich (Tabelle XI):

Tabelle XI.

Meßbereich Al %	Toleranz Al %	Durchschnittlicher Fehler %
$0{,}002_5$ — 0,125	$\pm 0{,}001_6$	$\pm 2{,}5$
0,125 — 0,50	$\pm 0{,}005_5$	$\pm 2{,}2$
0,50 — 2,50	$\pm 0{,}02_0$	$\pm 2{,}6$
2,50 — 12,50	$\pm 0{,}04_1$	$\pm 0{,}7$

Die angeführten Toleranzen sind empirisch durch Mittelung der Werte von rund 30—50 Einzelanalysen innerhalb eines jeden Meßbereiches berechnet.

Zusammenfassung.

Nachdem im ersten Teil der Arbeit[1]) die näheren Bedingungen zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin R in sauren Lösungen (p_H-Wert 3,8) ausgearbeitet wurden, sind im vorliegenden zweiten Teil praktische Analysenverfahren zur Bestimmung des Aluminiums bzw. Aluminiumhydroxyds 1. in silicatischen Mineralien, Gesteinen, Schlacken und Ferrolegierungen, sowie 2. in unlegierten Stählen beschrieben.

[1]) Diese Ztschrft. **126**, 426 (1943).

1. In silicatischen Mineralien, Gesteinen sowie Ferrolegierungen ist die Al-Bestimmung durch Aufschluß in Kaliumpyrosulfat nach vorherigem Abrauchen der Kieselsäure in der schwach sauren, wäßrigen Lösung der Schmelze direkt möglich. Eisen und Mangan können mit Thioglykolsäure getarnt werden; Titan wird durch Hydrolyse als Metatitansäure zum größten Teil vorher abgeschieden und filtriert. Die Eriochromcyaninreaktion erfolgt nach Zugabe der Pufferlösung (p_H-Wert 3,8) in einem aliquoten (vorher neutralisierten) Lösungsanteil. — Es werden Al- und Al_2O_3-Gehalte bis zu 60% bestimmt; im gleichen Arbeitsgang wird das Eisen photometrisch mittels Thioglykolsäure bestimmt.

2. Für die Al-Bestimmung im Stahl werden zunächst reproduzierbare Bedingungen zur Trennung des Aluminiums vom Eisen durch Natronlauge ausgearbeitet. Die Absorption von Aluminat im gefällten Eisen III-hydroxyd ist konstant und reproduzierbar, wenn die Fällung in der Kälte (bei Zimmertemperatur) erfolgt und die Eisenlösung in einem dünnen Strahl in die bewegte Natronlauge eingetragen wird. Die vom $Fe(OH)_3$-Niederschlag abfiltrierte Aluminatlösung wird nach erfolgter Neutralisation wie üblich mit Eriochromcyanin zur Reaktion gebracht. Die Bestimmung erfolgt je nach dem Al-Gehalt in 4 Meßbereichen; die Einwagen werden entsprechend zwischen 0,1—1,0 *g* variiert. Es werden Al-Gehalte bis zu 12,5% bestimmt. Das Verfahren gilt zunächst nur für unlegierte Stähle und Eisen; es stören die Legierungselemente Cr, Ni, Co, V, Mo und W entweder durch ein verschiedenes Absorptionsvermögen ihrer gefällten Hydroxyde für Aluminat (Cr, Ni, Co) oder durch eigene Farbreaktionen mit Eriochromcyanin (V, Mo und W).

Für beide Verfahren werden Beleganalysen angeführt, und es wird völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden Vergleichsverfahren festgestellt.

Die Anwendung der „Wahlelektrode" zur Bestimmung von Anionen in wäßriger Lösung.

Von

Dimiter Mitoff (Reichsamt für Bodenforschung, Berlin).
und **Ernst Schaaf** (Hygiene-Institut der Waffen-SS, Berlin).

[Eingegangen am 30. März 1944.]

Zur Bestimmung der Chloride bediente man sich bisher meist der allgemein bekannten Titrationsmethode nach Mohr oder der potentiometrischen Titration nach Dutoit und Weise und nach Treadwell. Colorimetrische Bestimmungsverfahren u. a. haben daneben wohl weniger Bedeutung. Im Jahre 1935 wurde von N. H. Furman und G. W. Low

jun.[1]) ein Verfahren angegeben, das die potentiometrische Bestimmung der Chloride ohne Titration gestattet. Die beiden Verfasser wenden eine „Konzentrationszelle“ an. Sie tauchen zwei gleiche Silberelektroden, die mit Silberchlorid überzogen sind, in die zu messende Lösung. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich ein Diaphragma, das die Lösung in zwei Teile teilt. Durch Zugabe einer bekannten Menge Chlorid zu einer Seite der Lösung entsteht an den Elektroden ein verschieden großes Potential, aus dem der unbekannte Chloridanteil errechnet werden kann.

Eine noch wesentlich einfachere Bestimmungsart erblickten wir in einem von Ssolowow und Ssergeew[2]) vorgeschlagenen Verfahren unter Anwendung der „Wahlelektrode“. Die genannten Verfasser benutzen nur eine AgCl-Elektrode, die sie gegen eine konstante Kalomelelektrode als Bezugselektrode schalten. Beim Eintauchen dieser beiden Elektroden in das zu messende Wasser entsteht eine EMK, die allein abhängig ist von der im Wasser vorhandenen Chloridmenge. Man kann auf diese Weise den Chloridgehalt einer wäßrigen Lösung unmittelbar bestimmen. Soweit uns bekannt, wurde dieses Verfahren bisher nur empfohlen zur Bestimmung von Chloriden bei Tiefbohrungen zum Nachweis von salzführenden Schichten oder Wasserzuflüssen. Da das Verfahren einer ganz allgemeinen Anwendung fähig ist, sehr genaue Werte gibt und außerdem schneller arbeitet als jede bisher angewendete Methode, halten wir es für notwendig, darüber zu berichten.

Das Verfahren beruht auf der Messung der Potentialdifferenz der folgenden Zelle

Ag/AgCl | zu untersuchende Lösung | Bezugselektrode.

Der Zusammenhang zwischen der Spannungsdifferenz an dem Elektrodensatz und der betreffenden Chloridkonzentration geht aus folgender Gleichung von W. Nernst hervor:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p},$$

wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit des Metalles (Ag), P der Lösungsdruck des Überzuges, p der osmotische Druck in der untersuchten Flüssigkeit und F die Äquivalenzladung des Elektrons (= 96000 Coulomb) ist. Nach Entwicklung der obigen Formel kommt man zu dem Ausdruck:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{K} + \frac{RT}{nF} \ln c,$$

in dem $K = \frac{p}{c}$ ist und c der Ionenkonzentration der Lösung entspricht.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1585 (1935); vgl. diese Ztschrft. **115**, 139 (1938/39). — [2]) Bd. III der geophys. Zentralleitung, Leningrad 1936 (russ.).

Für eine Konzentration c = 1 (einfach normal) wird:

$$\varepsilon = \varepsilon_n = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{K}.$$

Ersetzt man die natürlichen Logarithmen durch die dekadischen, so wird bei normalen Temperaturen:

$$\varepsilon = 0{,}04 - 0{,}058 \lg c.$$

Aus diesem Ausdruck ist zu ersehen, daß mit steigender Chloridkonzentration die Spannungsdifferenz logarithmisch abnimmt. ε_n ist eine Größe, die von den Konstanten des entsprechenden Elektrodensatzes abhängig ist und ein für allemal konstant bleibt. Man muß also in der Praxis für jeden Elektrodensatz durch Messung der in verschiedenen bekannten Chloridkonzentrationen auftretenden Spannungen eine Eichkurve aufstellen und kann aus dieser Kurve jeden unbekannten Chloridgehalt sofort ablesen. Als Beispiel ist in Abb. 23 eine solche Eichkurve angegeben.

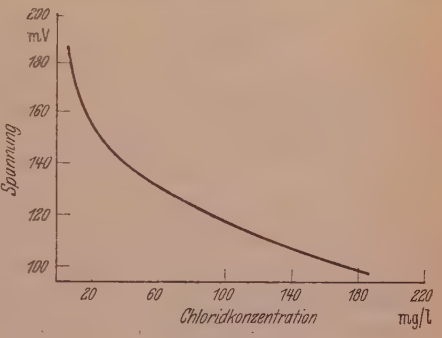


Abb. 23.
Eichkurve.

Die Messung der Spannungsdifferenz erfolgt mittels der in Abb. 24 schematisch wiedergegebenen Kompensationseinrichtung.

Der im Elektrodensatz auftretende Strom fließt in dem Kreis 1 — 2 — 3 — 4, wo bei 3 ein Ausschlag entsteht, der der Stärke des Stromes proportional ist. Im Kompensationskreis 5 — 6 — 2 — 7 fließt ein entgegengesetzter Strom, den man durch Regulierung von 7 so einstellt, daß sein Spannungsabfall an den Enden von 2 gleich und entgegengesetzt dem des Elektrodenstromes ist. Dann ist die Spannungsdifferenz zwischen der Silberchlorid- und der Kalomelelektrode gleich der in 6 abgelesenen Stromstärke, multipliziert mit der Größe des Widerstandes 2.

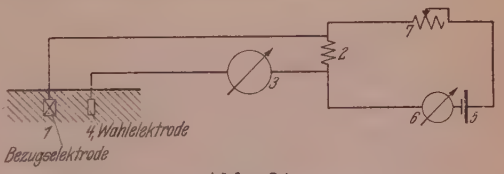


Abb. 24.
Kompensationseinrichtung.

Die Bezugselektrode haben wir in den zwei in Abb. 25 (S. 142) dargestellten Ausführungen verwendet, von denen die links stehende von Mitoff, die rechts stehende von A. Murthum (Hygiene-Institut der Waffen-SS) entwickelt worden ist.

Die „Wahlelektrode" gestattet sowohl die schnellste Durchführung von Einzelbestimmungen als auch die kontinuierliche Bestimmung des Chloridgehaltes. Durch Einbau eines entsprechenden Apparates kann der Gehalt laufend registriert werden. Nach Unterbringung des Elektrodensatzes an der zu messenden Stelle und Verlegung einer Doppelleitung kann man Chloride aus der Ferne bestimmen. Wendet man mehrere Leitungen nach räumlich getrennten Meßstellen an, so hat man es in der Hand, zur gleichen Zeit Chloridbestimmungen an verschiedenen Orten durchzuführen. Die Leitungen müssen natürlich gegen Erdschluß sehr gut isoliert sein und induktionsfrei gegenüber Starkstrom führenden Kabeln verlegt werden. Der Widerstand der Leitungen spielt keine Rolle, weil die Messung nach einer Nullmethode ausgeführt wird. Durch Einbau der Stromabnahmestelle der Elektroden in einen wasserdichten Kasten bietet die

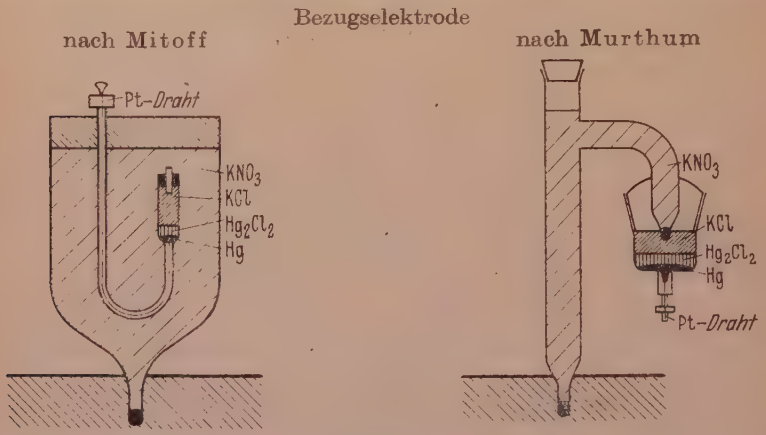


Abb. 25.

Methode die Möglichkeit, Chloridbestimmungen an Quellen, Flüssen, Seen oder Bohrstellen in jeder beliebigen Tiefe und gleichzeitig vorzunehmen. Dadurch besitzt das Verfahren beim Zeichnen von unterirdischen Wässern mit Chloriden besondere Bedeutung.

Mit der „Wahlelektrode" ist unseres Wissens in Deutschland noch nicht gearbeitet worden. Wir haben sie bei der erstmaligen Anwendung wochenlang benutzt und konnten während dieser Zeit keine Änderung der Meßgenauigkeit feststellen. Die nachfolgende Tabelle bringt einige nach dieser Zeit mit „Wahlelektroden" ermittelte Chloridwerte im Vergleich zu den Titrationsergebnissen der jeweils gleichzeitig mit der Messung entnommenen Proben.

Die Elektroden haben wir von der Herstellung an immer vor Lichtzutritt so gut wie möglich geschützt. Nach einer Bemerkung von Furman und Low schadet die Einwirkung von elektrischem Licht nicht. Den Einfluß des Tageslichtes haben wir geprüft und festgestellt, daß nach

einiger Zeit Fehlbestimmungen auftreten. Einen praktischen Einfluß von Temperaturschwankungen um mehrere Grade haben wir nicht gefunden. Dieser Umstand ist für die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens von Bedeutung. Bei Messungen in fließendem Wasser ist zu dem Ergebnis ein bestimmter Korrekturwert zuzuzählen, der zu Beginn der Messungen durch einige Kontrolltitrationen ein für allemal leicht und rasch festzulegen ist.

Vergleichstabelle.

Titriert	Mit der Wahlelektrode gemessen	Titriert	Mit der Wahlelektrode gemessen
Chlorid in *mg/l*		Chlorid in *mg/l*	
43,5	42,9	87,9	88,5
61,5	62,0	101,6	102,1
75,5	76,3	116,5	117,6
43,0	42,5	79,5	79,2
84,5	84,6	75,0	74,9
125,5	125,8	83,5	83,0

Die Herstellung der Elektrode geschieht nach D. A. Mac Innes und K. Parker[1]) unter Schaltung des Silbers als Anode in verdünnter Chloridlösung.

Die Tatsache, daß eine Elektrode dieser Art immer nur eine Anionenart „auswählt", war wohl für die Bezeichnung „Wahlelektrode" maßgebend. So wie man mit der AgCl-Elektrode den Chloridgehalt einer Lösung bestimmen kann, kann man auch durch Anwendung entsprechend anderer Elektroden andere Anionen bestimmen. Ssolowow und Ssergeew[2]) haben bereits eine $PbSO_4$-Elektrode vorgeschlagen. Doch scheint ihre Anwendung zur Sulfatbestimmung nicht sehr zuverlässig zu sein. Falls es uns gelingt, hier Klarheit zu erhalten, soll weiter darüber berichtet werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Eichler.

Neßler-Reagens. Wegen der Mißerfolge, die mit nach Literaturangaben hergestelltem Neßlerreagens auftraten, hat A. P. Vanselow[3]) nach eingehenden Untersuchungen eine Vorschrift zu dessen Bereitung

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 1445 (1915). — [2]) Materials of the Zentral Geol. and Prospekt. Inst., Geophysik III, 1. 1937 (russ.). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 516 (1940).

neu ausgearbeitet. Danach sind 45,5 *g* QuecksilberII-jodid und 34,9 *g* Kaliumjodid in möglichst wenig Wasser zu lösen, 140 *ccm* gesättigter Kaliumhydroxydlösung ($D_{40}^{150} = 1{,}538$) mit 112 *g* Kaliumhydroxyd zuzugeben; das Ganze ist auf 1 *l* zu verdünnen. Von dieser bezüglich des Quecksilbergehaltes 0,2 n-Lösung verdünnt man 5 *ccm* auf 100 *ccm* und läßt diese verdünnte Lösung vor dem Gebrauch 30 Min. stehen. A. Eichler.

Zur Prüfung auf Phosphorsäure und zu deren Entfernung im Gange der qualitativen Analyse hat F. K. Pittman[1]) die schon von anderer Seite[2]) vorgeschlagene Methode der Fällung mittels Zirkonchlorids verbessert. Ihre Ausführung gestaltet sich danach folgendermaßen: Das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung wird durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit und auf ein Volumen von etwa 100 *ccm* gebracht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit 5 *ccm* 6 n-Salpetersäure angesäuert. Dann gibt man unter starkem Rühren für je 40 *mg* Phosphat tropfenweise 35 *ccm* 0,015 m-Zirkonchloridlösung zu: das Rühren wird noch einige Sekunden fortgesetzt, worauf nach 1 Min. langem Absitzenlassen durch ein gut laufendes Filter filtriert wird. Ausgewaschen wird am besten mit 5%iger Ammoniumnitratlösung. Das Waschwasser gibt man zum Hauptfiltrat. Die Lösung enthält nun höchstens noch 1 *mg* Phosphat. Will man auch dieses noch entfernen, so setzt man 10 *ccm* 0,05 m-Zirkonchloridlösung zu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und hält 2 Min. bei dieser Temperatur. Nach 5 Min. langem Stehen wird wieder filtriert. A. Eichler.

Die Reaktion von 72 anorganischen Ionen mit Salicylaldoxim und dessen 5-Chlor-, 3,5-Brom- und 5-Nitro-Substitutionsderivaten haben J. F. Flagg und N. H. Furman[3]) untersucht, haben aber dabei keine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit oder sonstige Vorzüge gegenüber der Verwendung des nicht substituierten Oxims gefunden. Die Nitroverbindung gibt mit Silber eine rote statt einer gelben Verbindung, das EisenIII-Ion mit dem 5-Chlor-Substitutionsprodukt eine blaue statt einer roten. Die Empfindlichkeitsgrenzen für KupferII-, Blei-, NickelII- und Wismut-Ion sind folgende:

Kation	Salicylaldoxim	5-Chlorsalicyl-aldoxim	5-Nitrosalicyl-aldoxim
Cu^{++} . . .	1:2000000	1: 500000	1:2000000
Pb^{++} . . .	1: 50000	1: 10000	1: 50000
Ni^{++} . . .	1:3000000	1:1000000	1:3000000
Bi^{+++} . . .	1: 250000	1: 100000	1: 100000

Das 3,5-Dibromsalicylaldoxim ist wegen seiner geringen Löslichkeit für die Reaktionen wenig geeignet. A. Eichler.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 514 (1940). — [2]) L. J. Curtman und Th. B. Grennslade, Journ. Chem. Educatio 13, 238(1936); vgl. diese Ztschrft. 110, 438 (1937); L. J. Curtman, C. Margulies und W. Plechner, Chem. News 129, 299 (1924); vgl. diese Ztschrft. 68, 299 (1926). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 529 (1940).

Oberflächenaktive Körper als Zusatz zum Herbeiführen eines leichteren bzw. vollständigeren Absetzens des Niederschlags beim Zentrifugieren, zur Verhinderung des „Kriechens", als Hilfsmittel in der Colorimetrie und ähnlichen Fällen empfehlen Ch. M. Alter und D. S. Thomas[1]).

A. Eichler.

Den Zusatz einer geringen Menge eines Netzmittels zur Sperrflüssigkeit in der Gasbürette empfiehlt W. H. White[2]), um das häufige Reinigen überflüssig zu machen. Dieser Zusatz hat sich besonders bei der Kohlenstoffbestimmung in Eisen nach der gasvolumetrischen Methode bewährt, dürfte sich aber auch für die übrige Gasanalyse empfehlen und könnte auch für die gesamte Maßanalyse Vorteile bieten. A. Eichler.

Zur Bereitung von lockerem Asbest für Filter im Laboratoriumsgebrauch gibt B. L. Kaspin[3]) eine einfache Vorrichtung an. Diese besteht aus einer ½ *l*-Pulverflasche, deren Öffnung mit einem Tuch mittlerer Webdichte überspannt ist. Nahe am Rand des Flaschenhalses führt ein bis zur Hälfte der Flasche hinabreichendes Glasrohr durch das Tuch und wird durch je einen über und unter dem Tuch auf das Rohr aufgeschobenen Gummistopfen festgehalten. Der rohe Asbest wird in etwa 1 *cm* lange Stücke geschnitten und in einer etwa ½ *cm* dicken Schicht auf den Boden des Glases gebracht. Dann wird das Glas in der angegebenen Weise verschlossen und durch das Rohr ein allmählich verstärkter Preßluftstrom eingeblasen. Nach Erreichen der richtigen Strömungsstärke, bei der der Asbest kräftig im Glas herumgewirbelt wird, läßt man diese 5 Min. im Gange, wodurch der Asbest völlig zerfasert wird, so daß er das Gefäß schließlich zur Hälfte anfüllt. A. Eichler.

Einen Gas-Sättiger bzw. eine Gas-Waschvorrichtung, bei der die verwendete Flüssigkeit während des Gebrauchs abgelassen und gewechselt werden kann, geben W. R. Rinelli und K. S. Willson[4]) an. Der Apparat (Abb. 26) besteht im Prinzip aus einer Säule, an die unten und seitlich oben Rohre angeschmolzen sind, durch welche die Flüssigkeit zu- und abfließt. Das (untere) Zuflußrohr trägt außerdem einen Ablaßhahn. Der Eintritt des Gases in die Wasch- oder Sättigersäule erfolgt ebenfalls von unten, der Austritt durch ein oberhalb des Flüssigkeits-Ablaufrohres angebrachtes Glasrohr. Die Füllung mit der Flüssigkeit erfolgt nach Abnehmen des die Waschsäule oben verschließenden Stopfens. Die Anordnung ist sehr variabel insofern, als das den Flüssigkeitsvorrat enthaltende seitliche Rohrsystem zu einem Zylinder erweitert sein kann, oder als dessen untere Enden in eine Vorratsflasche münden u. dgl. Die Waschsäule ist mit Füllkörpern versehen.

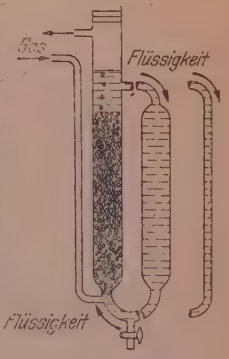


Abb. 26.

A. Eichler.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 525 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 550 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 517 (1940). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 549 (1940).

Eine tragbare, nicht ortsgebundene Saugpumpe, die weniger der Erreichung eines möglichst hohen Vakuums dient als der Absaugung größerer Mengen etwa von Lösungsmitteln, die z. B. auch Metalle angreifen könnten, hat R. C. Hockett[1]) konstruiert. Ihr Prinzip besteht darin, daß eine elektrisch betriebene Kolbenpumpe im Kreislauf Wasser durch eine hochwirksame Wasserstrahlpumpe treibt. A. Eichler.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Mangan, Chrom und Nickel in legierten Stählen aus einer Einwage haben L. Silverman und O. Gates[2]) ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem das zu Permangansäure oxydierte Mangan mit der von E. B. Sandell, I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[3]) angegebenen Arsenit-Nitritlösung titriert wird, das Chrom in der austitrierten Lösung mit EisenII-sulfat auf potentiometrischem Wege und anschließend das Kobalt mit Natriumcyanid. Vor diesen Titrationen werden Silicium und Niob abgeschieden und ermittelt; in aliquoten Teilen der Lösung werden Molybdän und Phosphor bestimmt. A. Eichler.

Die Bestimmung von Rhenium in Molybdänglanz, die wegen der großen chemischen Verwandtschaft des Rheniums mit dem Molybdän und seines Auftretens in Konzentrationen von höchstens 0,0001 bis 0,001% bisher in hinreichend zuverlässiger Weise nicht möglich war, gelang C. F. Hiskey und V. W. Meloche[4]) durch Abdestillieren des Rheniums im Salzsäure-Kohlensäurestrom, das schon W. Geilmann und F. Weibke[5]) vorgeschlagen hatten, und colorimetrische Bestimmung des Rheniums als Rhodanid im stark salzsauren Destillat. Die mit übergehenden geringen Mengen Molybdän werden durch ZinnII-chlorid reduziert und entfärbt. 4 *g* des Minerals löst man zur Ausführung der Bestimmung in konzentrierter und rauchender Salpetersäure und verjagt die Salpetersäure durch nacheinander erfolgende Zugabe von insgesamt 125—150 *ccm* konz. Salzsäure auf der Heizplatte. Nachdem die Lösung bis nicht ganz zur beginnenden Trockene eingedampft worden ist, wird sie mit 75 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und das Ganze samt etwa ausgeschiedenem Molybdänoxyd in einen vom Verfasser angegebenen Destillierkolben gebracht. Dann destilliert man in einem aus 2 Teilen Wasserdampf und 1 Teil Kohlendioxyd oder Luft bestehenden Dampfstrom bei einer Temperatur der Säurelösung von 260—270°. Die Vorlage wird durch Eis gekühlt. Nach etwa 2½ Stdn. sind etwa 250 *ccm* Destillat übergegangen und die Destillation ist beendet. Zur Oxydation etwa gebildeter schwefliger Säure fügt man dem Destillat etwas Brom-Alkalibromidlösung zu, bis es schwach gelb ist. Außerdem stellt man sich eine Reihe von Vergleichslösungen mit

---

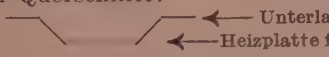
[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 539 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 518 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 256 (1935); vgl. diese Ztschrft. **118**, 360 (1939/40). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 503 (1940). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 450 (1934).

etwa 10, 50 und 100 γ Rhenium her, von denen jede ebenso wie das zu prüfende Destillat mit 100 *ccm* konz. Salzsäure versetzt wird. Nach dem Abkühlen folgen 10 *ccm* 20%ige Natriumrhodanidlösung und darauf 10 *ccm* 20%ige ZinnII-chloridlösung. Nach etwa halbstündigem Stehen ist die durch Molybdän verursachte Färbung verschwunden und es erfolgt die colorimetrische Messung in Neßlerzylindern. Zur Sicherheit wiederholt man die Messung nach etwa 20 Min. A. Eichler.

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Ruthenium in Höhe von etwa 10 *mg* geben W. J. Rogers, F. E. Beamish und D. S. Russell[1]) an. Hierzu wird das Ruthenium aus schwach schwefelsaurer Lösung, die Natriumbromat enthält, abdestilliert und in 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung als Tetroxyd aufgefangen. Nach durch Sieden erfolgter Zerstörung des Superoxyds wird das Ruthenium mit 0,2—0,5 n-salzsaurer Thionalidlösung (Thioglykol-β-aminonaphthalid) gefällt. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird der Niederschlag bei Luftzutritt verascht, im Wasserstoffstrom reduziert und das entstandene Ruthenium-Metall gewogen. A. Eichler.

Bestimmung von Schwefel. Zur Berichtigung einer Mitteilung von E. L. Baldeschwieler[2]) über die Bestimmung von Sulfidschwefel in alkoholischen Lösungen neben anderen Schwefelverbindungen macht J. B. Lewis[3]) darauf aufmerksam, daß frisch gefälltes Bleisulfit in Gegenwart freier Essigsäure weder in kalter noch in warmer Ammoniumacetatlösung löslich ist. Sofern man die Fällung mit Bleiacetat in alkalischer Lösung vornimmt, ändert diese Feststellung nichts an der Genauigkeit der angegebenen Methode.

R. Stevens Gibbs und F. B. Clardy[4]) beschreiben eine verbesserte Apparatur zur serienweisen Bestimmung von Schwefel nach der Entwicklungsmethode, bei der bis zu 30 Destillationen gleichzeitig ausgeführt werden können. Je 10 Entwicklungskolben befinden sich auf einer Heizplatte. Als Entwicklungsgefäße dienen Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* Inhalt aus Pyrexglas, die durch schwefelfreie, doppelt durchbohrte Gummistopfen verschlossen werden. Durch die eine Bohrung führt ein Trichterrohr von 30 *cm* Länge, durch die andere Bohrung ein doppelt (∩-förmig) gebogenes Rohr von insgesamt 20 *cm* Länge und 6 *mm* lichter Weite. Der in den Kolben ragende Schenkel ist im oberen Teil zu einer Kugel von 3,5 *cm* Durchmesser erweitert, in der das eine Rohrende als Tropfenfänger seitlich abgebogen ist (Reitmair-Aufsatz). Die anderen Schenkel der Ableitungsrohre ragen in die höher als die Böden der Kolben stehenden Absorptionsbechergläser, deren mit Asbest bedeckte Unterlage fest mit der Heizplatte verbunden ist. Die Anordnung hat also etwa folgenden Querschnitt:



A. Eichler.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 561 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Editon **6**, 402 (1934); vgl. diese Ztschrft. **102**, 204 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 535 (1940). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 535 (1940).

Zur Bestimmung von Fluor eignet sich nach den Feststellungen von A. Langer[1]) besonders für kleine Mengen sehr gut die amperometrische (polarographische) Titration an der tropfenden Quecksilberelektrode mit Thoriumnitrat. Als angelegte Spannung wurde auf Grund der Untersuchungen — 1,7 Volt gewählt; als Elektrolyt diente Kalium- oder Natriumchlorid (auch Nitrate könnten verwendet werden), bei denen der Knick in der Kurve am schärfsten ausgeprägt ist. Höhere Konzentrationen an Alkohol verschärfen den Knick noch, bringen aber starke Konzentrationsabhängigkeit mit sich. Der Einfluß der Elektrolytkonzentration ist nicht groß, so daß im Bereich von 0,01 m- bis 1 m-Kaliumchloridlösung der gleiche Titrationsendpunkt erhalten wurde. Bromide oder Jodide stören die Reaktion nicht, dagegen werden die Resultate bei Gegenwart größerer Mengen von Sulfaten ungenau. Auch Acetat-, Phosphat- und Arsenat-Ionen dürfen nicht zugegen sein, ebensowenig Sulfid oder Hydroxyd. Die Konzentration der Thoriumnitratlösung soll sich nach der Menge der vorhandenen Fluor-Ionen richten, so daß bei Mengen bis zu etwa 0,2 *mg* Fluor in 50 *ccm* 0,1 m-Elektrolytlösung 0,01 n-Thoriumnitratlösung, bei kleinsten Fluorgehalten bis herab zu 0,005 *mg* Fluor 0,001 n-Lösung zu verwenden ist. A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Edith Kroupa. P. Kainrath.

Tüpfelanalyse von Heilmitteln. O. Frehden und K. Fürst[2]) berichten in einer 8. Veröffentlichung ihrer Arbeiten über die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln[3])über einen Aldehydnachweis mit haltbarem Reagenspapier. Dabei wird die Tatsache verwertet, daß wäßrige Lösungen von Triphenylmethanfarbstoffen (z. B. Fuchsin oder Malachitgrün) durch neutrale Sulfite sofort entfärbt werden und daß durch Zusatz von Aldehyden die Färbung wieder erscheint (allerdings müssen saure Lösungen zuerst neutralisiert werden, da die Entfärbung der Triphenylmethanfarbstoffe durch Sulfit in saurem Medium unvollständig ist). Die Reaktion beruht nach Ansicht der Verfasser vielleicht auf der großen Neigung der Aldehyde zur Autoxydation im alkalischen Gebiet, einer dabei möglicherweise auftretenden Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und dessen Einwirkung auf die Leukoverbindung, die bei dem fraglichen p_H-Wert vermutlich rascher oxydiert wird als das anwesende Sulfit. Eine merkbare Verzögerung der Reaktion bei Ausführung der Umsetzung im Vakuum spricht möglicherweise für diese Theorie. Das zum Tränken des Papiers erforderliche Reagens bereitet man durch Lösen von 0,8 *g* Malachitgrün unter Zusatz von 3 *g* Natriumsulfit in der Hitze, Zugabe von weiteren 2 *g* Natriumsulfit und Filtrieren. Mit der schwach

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 511 (1940). — [2]) Mikrochemie **26**, 39 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **126**, 203 (1943).

gelblich gefärbten Lösung (beim Erkalten krystallisiert die Leukobase teilweise aus) tränkt man Streifen dünnen Tüpfelpapiers und läßt an der Luft trocknen, wodurch rein weiße und nicht grünstichige Papiere erhalten werden müssen, die in verschlossenen Schachteln bis mehrere Wochen unverändert aufbewahrt werden können. Zum Nachweis bringt man dann 1 Tropfen der neutralen Probelösung (Säuren und Alkalien bedingen ebenfalls Farbänderungen) auf dieses „Aldehydreagenspapier", wobei die Anwesenheit von Aldehyd (gegebenenfalls bei kleinen Mengen erst nach einiger Zeit: Ketone reagieren nicht) durch Bildung eines leuchtend grünen Fleckes angezeigt wird. Die durch Tränken und Trocknen des Papiers erzielte feine Verteilung der Reagenslösung begünstigt die Reaktion, so daß bei Prüfung von über 20 Aldehyden Empfindlichkeiten von 20 bis 300 γ festgestellt werden konnten.

Die 9. Arbeit in der gleichen Reihe behandelt einen neuen Nachweis von freiem Chlor und chlorhaltigen Substanzen und wurde von O. Frehden und Chen-Hua Huang[1]) geliefert. Durch eine geringfügige Modifikation der von D. Ganassini[2]) für Brom bzw. Bromide vorgeschlagenen Fluoresceinprobe, die bei Abwesenheit von Brom auch zum Nachweis von Jod dienen kann (Erfassungsgrenze 6 γ Jod und 60 γ Jodid, wobei aber nicht entschieden werden kann, ob Brom, Jod oder beides vorliegt) ergab sich eine Nachweismöglichkeit für freies Chlor neben anderen Oxydationsmitteln mit Ausnahme der übrigen Halogene. Man bereitet das Reagens durch Lösen von 0,1 *g* Fluorescein in 100 *ccm* 0,5 bis 0,8 *g* Kaliumbromid enthaltender verdünnter Lauge, tränkt damit Tüpfelpapiere und trocknet an der Luft. Bei Anwesenheit von Chlor in dem zu prüfenden Dampf oder der vorliegenden Probelösung, von der 1 Tropfen auf das hellgelbe Reagenspapier gebracht wird, erhält man eine violettrosa Färbung, die durch Bildung von Eosin unter Einwirkung des freigemachten Broms zustande kommt. Auf diese Weise sind 4 γ freies Chlor noch sehr gut zu erkennen, und als Erfassungsgrenze konnte 1 γ festgestellt werden. Oxydationsmittel wie Salpetersäure, salpetrige Säure, Chromate und Permanganat geben überhaupt keine Reaktion, während durch Wasserstoffsuperoxyd bzw. Persalze in saurer und neutraler Lösung nach längerer Zeit ein schwach rosafarbiger Ring (durch Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in der Capillarzone) erzeugt wird, der aber nicht mit der Reaktion auf freies Chlor verwechselt werden kann. Höhere Bromidkonzentrationen im Reagenspapier würden durch Bromausscheidung unter Einwirkung des Oxydationsmittels Dunkelfärbung und Zerstörung des Farbstoffs verursachen. Chloride sind mittelbar durch Freimachung des Chlors mit Schwefelsäure und Mangandioxyd nachweisbar, und außerdem kann mit Hilfe der Reaktion ganz allgemein die Anwesenheit von Halogenen erkannt werden. Der Nachweis eignet sich zur Prüfung von Waschmitteln, Bleichlaugen, Chloroform, Trinkwasser, Farbstoffen und Gasen auf freies Chlor, sofern die Abwesenheit der anderen Halogene feststeht. Brom könnte z. B. durch bromidfreies Fluoresceinpapier erkannt werden. Edith Kroupa.

[1]) Mikrochemie **26**, 41 (1939). — [2]) Boll. Chim. Farm. **43**, 153 (1904).

Die maßanalytische Bestimmung von Rotenon liefert nach H. A. Jones[1]) ebenso genaue Werte wie die gravimetrische Bestimmung. Beim Auflösen von Rotenon in Dichloressigsäure entsteht eine Anlagerungsverbindung aus je einem Mol beider Stoffe, die durch Wasser quantitativ gefällt wird. Nach ihrer Abtrennung wird sie mit Alkali titriert. Zur Bestimmung des Rotenongehaltes eines Extraktes verfährt man wie folgt: Die in bekannter Weise[2]) durch Krystallisation bei 0° erhaltenen Krystalle werden abgesaugt und gewaschen. Ohne weiteres Trocknen spült man mit 25 *ccm* Aceton in einen 250 *ccm*-Kolben und verdampft vollständig auf dem Dampfbad. Den Rückstand erwärmt man mit 10 *ccm* 80%iger Dichloressigsäure bis zur Lösung. Dann kühlt man einige Minuten in Eis und setzt unter Rühren langsam 10 *ccm* kaltes Wasser zu. Nach Zugabe eines Impfkrystalles kühlt man weitere 2—3 Min. Sollten sich keine Krystalle abscheiden, so setzt man tropfenweise Wasser zu, bis die Krystallisation beginnt. Dann werden noch 25 *ccm* Wasser zugefügt, wobei man nach Zugabe von je 10—15 Tropfen 1 Min. kühlt. Weitere 25 *ccm* setzt man tropfenweise zu und kühlt abermals. Nach etwas rascherer Zugabe von 50 *ccm* Wasser und Kühlen ist die Fällung vollständig. Der Niederschlag wird in einem Goochtiegel auf Filtrierpapier abgesaugt und mit 250 *ccm* Wasser gewaschen. Der Tiegel wird in ein Becherglas gestellt und mit 25 *ccm* Chloroform übergossen. Nach Zugabe von 50 *ccm* frisch ausgekochtem Wasser wird unter Schütteln mit 0,1 n-Alkali gegen Phenolphthalein titriert. Jedes Kubikzentimeter entspricht 39,4 *mg* Rotenon. Etwa zugesetztes Rotenon zieht man ab und zählt zum Resultat 70 *mg* für die Löslichkeit des Rotenons in 25 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff bei 0° hinzu. Es empfiehlt sich, eine Leerprobe mit dem angewendeten Chloroform zu machen.

Der beschriebene Vorgang der Fällung muß genau eingehalten werden, da sonst eine amorphe, hartnäckig Säure festhaltende Fällung entsteht. Die Impfkrystalle erhält man durch Lösen von reinem Rotenon in 80%iger Dichloressigsäure und langsame Wasserzugabe. Ein besonderer Vorteil der Methode liegt darin, daß neutrales unlösliches Material nicht stört. So stört der in insekticiden Mitteln häufig enthaltene Schwefel in keiner Weise. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, das Rotenon mit Dichloressigsäure aus der Probe zu ziehen, mit Wasser zu fällen und direkt zu bestimmen, denn die dabei entstehenden Niederschläge sind schwer abzufiltrieren und nicht auszuwaschen. P. Kainrath.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

A. Eichler. L. Hänel.

Technische Öle. Die Bestimmung des Schlammes in gebrauchten oder oxydierten Motorölen ist die Aufgabe, die sich C. G. Lude-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 684 (1938). — [2]) H. A. Jones und J. J. T. Graham, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **21**, 148 (1938).

man[1]) in einer eingehenden Arbeit gestellt hat. Und zwar befaßt sich der Verfasser vor allem mit der Bestimmung der organischen Anteile des Schlammes wie Asphalt und andere Kohlenwasserstoffderivate, wobei Verunreinigungen wie Staub, Metallteilchen usw. nicht in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden. Die Hauptfrage galt naturgemäß der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels aus der großen Zahl der bereits vorgeschlagenen und ferner der Festlegung des Filtermaterials. Als Lösungsmittel empfiehlt der Verfasser vor allem Isopentan, daneben Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Das geeignetste Filtermaterial ist neben Glasfritten-Filtertiegeln von einheitlicher und definierter Porenweite der mit Asbest gefüllte Goochtiegel. Er wird bereitet durch Aufgießen einer Aufschlämmung von 10 *g* Asbestfasern in 1 *l* Wasser in einen Goochtiegel von 30 *ccm* Inhalt, wobei nach jedesmaligem Aufgießen zur Trockene gesaugt wird, bis eine 3 *mm* dicke Asbestschicht entstanden ist. Zur Ausführung der Bestimmung gibt man 10 *ccm* des heißen Öles in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben und wägt nach Abkühlen bei verschlossenem Kolben. Dann gibt man unter Umschwenken 200 *ccm* Lösungsmittel zu, wobei man einen Rest desselben zum Abspülen der Kolbenwand benutzt, und läßt den gut verschlossenen Kolben 24 Stdn. bei etwa 25° im Dunkeln stehen. Der Inhalt des Kolbens wird danach bei eingeschalteter Vakuumpumpe in den bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Goochtiegel gegeben, wobei das Ungelöste möglichst erst am Schluß und auf einmal in den Tiegel gelangen soll. Wenn der Schlammkuchen ganz trocken geworden ist und anfängt, Risse zu bilden, wird der Goochtiegel entfernt und der sich am Rande immer bildende Ölstreifen in den Erlenmeyerkolben gewaschen. Der Inhalt des Erlenmeyerkolbens wird nun restlos in den wieder in den Trichter eingesetzten Tiegel gebracht und dieser nach Abstellen des Vakuums durch Drehen des eingeschalteten Dreiweghahnes zur Hälfte mit Lösungsmittel gefüllt. Nach 1—2 Min. langem Stehen wird abgesaugt; diese Art des Auswaschens wird im ganzen dreimal, bis alle Ölreste entfernt sind, wiederholt. Für das Waschen werden insgesamt 100—150 *ccm* Lösungsmittel gebraucht. Nach nochmaligem Auswaschen wird der Goochtiegel mit Inhalt 1 Stde. bei 110° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die Genauigkeit der Methode beträgt im Mittel 0,012%. Von großem Einfluß auf das Ergebnis ist die Temperatur, bei der das Lösungsmittel auf das Öl einwirkt, von untergeordneter Bedeutung die Dauer des Stehens nach dem Lösungsvorgang.

Zur Prüfung auf Äthylenglykol und zu dessen Bestimmung in Automobilschmierölen empfehlen H. Lamprey, E. E. Sommer und A. D. Kiffer[2]),das Öl nach Zusatz des gleichen Volumens Xylol nach der Standardmethode[3]) 2 Stdn. zu destillieren und die physikalischen Konstanten des Destillates zu prüfen. Bei Gegenwart mehrerer hochsiedender Beimengungen müssen mehrere sorgfältige Mikrofraktionierungen des Destillates vorgenommen werden. Enthält das Öl Oxalsäure oder

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 520 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 526 (1940). — [3]) Americ. Soc. Testing Materials „Standards on Petroleum Products and Lubricants", S. 345 (1937).

Calciumchlorid, die ebenfalls als Gefrierschutzmittel verwendet werden und aus dem Kühlwasser in das Öl gelangen können, so ist dem Öl vor der Destillation 1 *g* Natriumcarbonat zuzusetzen. Glycerin und Zucker stören nicht, wenn ihre Menge nicht mehr als das Doppelte der Menge des Äthylenglykols beträgt. Propylenglykol, Diäthylenglykol und eine Reihe anderer Beimengungen können ohne schädlichen Einfluß auf die Destillation in noch weit größerem Anteil zugegen sein. Die geringste nach dem angegebenen Verfahren festgestellte Menge Äthylenglykol betrug 0,15%.
A. Eichler.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes glycerinhaltiger Seifen nach der Destillationsmethode kann bei Verwendung von Xylol an Stelle von Toluol der zusätzliche Fehler im Ergebnis 1% überschreiten; noch größer wird der Fehler bei der Untersuchung der auf der Basis von Cocosnußöl hergestellten Seifen. R. B. Trusler[1]), der sich mit diesen Fragen beschäftigte, führt dies auf den höheren Glyceringehalt der Cocosnußöle infolge ihrer geringeren Molekül-Kettenlänge zurück. Bei glycerinfreien Seifen liefern Toluol und Xylol die gleichen Ergebnisse. A. Eichler.

Kunststoffe. Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fließvermögens und der Härtegeschwindigkeit härtbarer Kunststoffe hat A. Schwittmann[2]) ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß ein Preßling unter den Temperatur- und Druckbedingungen des praktischen Preßvorganges Formveränderungen unterworfen und die dabei auftretende Widerstandsänderung in Gestalt der Drehzahländerung eines Hauptstrom-Antriebsmotors registriert wird.

Die Meßapparatur besteht aus einer Presse, deren Unterstempel auf einem Drucklager liegt und mittels eines Zahnrades gedreht werden kann, das durch einen Elektromotor über ein Getriebe mit dem Untersetzungsverhältnis 1000:1 bewegt wird. Als Motor wird ein Gleichstrommotor von ½ PS in Hauptstromschaltung benutzt; zu seiner Regulierung dient ein veränderlicher Widerstand. Durch einen mit dem Motor verbundenen kleinen Fliehkraftregler wird die Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors in der Weise registriert, daß ein Schreibzeiger durch das Gleitlager des Reglers betätigt wird. Das Werkzeug wird durch Heizbänder beheizt; die Regulierung erfolgt durch Kontaktthermometer.

Zur Ausführung der Messung von Fließgeschwindigkeit und Härtezeit wird der Motor eingeschaltet, so daß der Schreibzeiger die höchste Umdrehungszahl aufzeichnet. Nun werden 1,4 *g* der zu untersuchenden Probe in die auf die gewünschte Temperatur angeheizte Presse eingefüllt und der Oberstempel zugefahren. Der Unterstempel, der ebenso wie der Oberstempel ein abgeschrägtes Ende besitzt, dreht sich nun mit etwa 1 Umdrehung je Minute. Die eingefüllte Masse muß nunmehr bei jeder Umdrehung einmal ihre Form ändern. Unmittelbar nach dem Einfüllen ist das Harz noch nicht formbar, der Formveränderung wird also ein Widerstand entgegengesetzt, der als Absinken der Umdrehungs-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 509 (1940). — [2]) Kunststoffe **29**, 190 (1939).

geschwindigkeit des Hauptstrommotors registriert wird. Ist die Preßmasse durch die Wärme bildsam geworden, so wird die Drehzahl des Motors wieder ansteigen. Unter dem Einfluß der Wärme wird aber die plastisch gewordene Masse erhärten, so daß die Zähigkeit zunimmt. Der Widerstand, den der Unterstempel bei der Umdrehung findet, steigt dadurch wieder an und das Schreibgerät registriert verminderte Geschwindigkeit des Motors; schließlich tritt völliger Stillstand ein. Abb. 27 zeigt den registrierten Verlauf einer Messung. Bei A erfolgte das Zufahren des Oberstempels. Von A bis B wurde die Masse bildsam, von B bis C behielt sie gleiche Fließgeschwindigkeit. Innerhalb dieser Zeit ist in der Praxis ein einwandfreies Verpressen der untersuchten Masse ohne zu großen Druck möglich. Bei C setzte beschleunigte Härtung ein; eine Formveränderung ist in der Zeit bis D zwar noch möglich, kann aber nur unter erhöhter Druckbeanspruchung des Werkzeuges erzielt werden. Bei dem vom Motor in der Versuchsapparatur ausgeübten Druck ist bei D das Fließen vollständig zu Ende; durch Verstärken der Motorleistung würde sich der Kurvenast C—D zwar noch etwas über D hinaus verlängern lassen, praktisch dürfte dies jedoch keine Bedeutung haben, da die Festigkeit der in diesem Fließgebiet hergestellten Preßlinge sicher zu wünschen übriglassen wird. Der Absolutwert des Fließvermögens B—F muß um so größer sein, je höher die Preßform ist. Bei niedrigen und einfachen Formen muß das Fließvermögen B—F klein gehalten werden, da anderenfalls stärkere Gradbildung erfolgt. Besondere Bedeutung hat F—G. Die Zeit gleichmäßigen Fließens darf keineswegs kleiner sein, als es die Auspressung der Form verlangt. Im günstigsten Falle nimmt das Schließen der Form genau die Zeitstrecke E—G in Anspruch. Ist E—G aber, wie es in der Praxis fast immer sein wird, größer, so ist die Differenz der beiden Werte tote Zeit. Für die Härtezeit ist die Gesamtstrecke F—H und der Neigungswinkel der Strecke C—D von Bedeutung. Aus wirtschaftlichen Gründen soll die Zeitstrecke G—H möglichst klein sein.

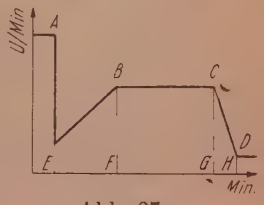


Abb. 27.

Entscheidend beeinflußt wird der Verlauf der Fließkurve durch die Temperatur. Mit steigender Temperatur werden Erweichungszeit (E—F), Fließzeit (F—G) und Härtezeit (G—H) kürzer, das Fließvermögen (B—F) wird größer. Durch Untersuchung des Fließverlaufes einer Preßmasse bei verschiedenen Temperaturen ist es ohne weiteres möglich, die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Fließbedingungen zu ermitteln, wodurch sich für die Kunststoffuntersuchung eine Reihe von Möglichkeiten ergibt.

Wenn es gelingt, die Meßapparatur mit Stoffen wie Kolophonium, Selen und anderen, deren Zähigkeit bei verschiedenen Temperaturen bereits bekannt ist, zu eichen, wird das Meßgerät nicht nur dem Praktiker, sondern auch dem Wissenschaftler ein wertvolles Hilfsmittel werden.

Zur Bestimmung der Eindruckhärte von Kunststoffen arbeiten S. Erk und W. Holzmüller[1]) nach dem Lichtschnittverfahren[2]).

[1]) Kunststoffe **29**, 129 (1939). — [2]) G. Schmaltz, Technische Oberflächenkunde, S. 73 (1938).

In der verwendeten Apparatur bildet eine Optik einen durch eine Bogenlampe hell beleuchteten Spalt auf der um etwa 12^0 gegen die Senkrechte geneigten Oberfläche der zu untersuchenden Probe ab. Der Verlauf des abgebildeten Spaltes, der das Profil der Oberfläche des Prüflings erkennen läßt, wird durch ein Mikroskop beobachtet oder photographiert. Die Schrägstellung der Probe bedingt eine Verzerrung des Profils. Um die wirkliche Eindrucktiefe zu bestimmen, muß man deshalb die im Lichtbild gemessene Tiefe mit $\cos 12^0 = 0{,}978$ multiplizieren. Außerdem sind die Lichtschnitte um den Betrag $s . \sin 12^0 = 0{,}21 . 5$ nach oben verschoben; s bedeutet dabei die gemessene Eindrucktiefe.

An Hand von Lichtschnittaufnahmen wird gezeigt, in welcher Weise die der Messung der Eindrucktiefe zugrunde liegenden Kugel- und Kegeleindrücke in Kunstharzen durch den elastischen Anteil der Verformung nach der Entlastung verändert werden. Dementsprechend weicht auch die fließende Formänderung sehr stark von der bei der Auswertung angenommenen idealen Gestalt des Eindruckkörpers ab. Auch die zunächst verbleibende Verformung entspricht bei Kunststoffen in hohem Maße einem elastischen Spannungszustand, der bei Verminderung des Formänderungswiderstandes durch Temperaturerhöhung sich ausgleicht. An verschiedenen Aufsichtbildern von Eindrücken wird gezeigt, daß für die Messung der Eindruckhärte von Kunstharzen nur die Tiefenmessung, nicht aber die Flächenmessung in Betracht kommt. Zum Vergleich werden in Lichtbildern verschiedene Eindrücke an Metallen in der Aufsicht gezeigt.

L. Hänel.

Gerbstoffe. Im Verlauf einer Untersuchung über die Analyse von Beizmitteln kommt A. Boidin[1]) zu folgenden Schlußfolgerungen über die Beizwertbestimmungsmethoden: Gegenwärtig gibt es kein Verfahren, das den technischen Wert dieser Produkte zu bestimmen erlaubt; weiterhin gibt es keine Analysenmethode, welche einen Vergleich von Beizprodukten verschiedenen Ursprungs, wie sie gegenwärtig im Handel sind, gestattet. Für die Technik könnte es aus diesen Gründen zu schwerwiegenden Folgen führen, wenn irgendeine der vorgeschlagenen Methoden angenommen würde.

Im Gegensatz dazu kommt A. Küntzel[2]) in einer Bemerkung zu dem Bericht von A. Boidin zu dem Schluß, daß die Methode von Löhlein-Volhard[3]) zur Bestimmung des Beizwertes gut geeignet ist, wenn ihre Anwendung auf die Analyse von Beizpräparaten, die Pankreasfermente enthalten, beschränkt bleibt. L. Hänel.

---

[1]) Collegium (Darmstadt) 1939, S. 456; Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 397 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3230 (1939). — [2]) Collegium (Darmstadt) 1939, S. 459; Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 400 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3230 (1939). — [3]) W. Löhlein, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 120 (1905); durch Chem. Zentrbl. **76**, II, 856 (1905).

Textilindustrie. In einer Arbeit über Methoden zur quantitativen Bestimmung von Naturfasern in Kunstseide enthaltenden Geweben beschreibt J. Lebon[1]) drei Lösungen, mittels deren die Kunstfasern gelöst werden, so daß der Naturfasergehalt, der aus Baumwolle, Leinen und Hanf bestehen kann, aus der Differenz zwischen dem Gesamtgewicht und dem Lösungsverlust ermittelt werden kann. Die erste Lösung von Calciumrhodanid wird auf ein spezifisches Gewicht von 1,33 eingestellt. Die zweite Lösung, von Natriumzinkat, bereitet man aus 140 *g* Natriumhydroxyd in 210 *ccm* Wasser mit 21 *g* Zinkoxyd. Zur Herstellung der dritten Lösung werden in 525 *ccm* Wasser 1000 *g* Zinkchlorid gelöst und 40 *g* Zinkoxyd zugesetzt; das spezifische Gewicht dieser Lösung soll 1,835 betragen.

Eine Methode zur quantitativen chemischen Bestimmung von Hanffasern in mit Baumwolle gemischten Geweben teilen A. Cappelli und R. Tuffi[2]) mit. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich Hanffasern in Kupferoxydammoniaklösung viel schneller lösen als Baumwollfasern. Versuche ergeben, daß innerhalb von 15 Min. der gesamte Hanfanteil in Mischgeweben restlos gelöst ist, während Baumwolle innerhalb der gleichen Zeit noch nicht angegriffen wird. Zur Ausführung der Bestimmung schüttelt man 1 *g* des Gewebes mit 200 *ccm* Kupferoxydammoniak bei Temperaturen unter 20° kräftig, am besten maschinell, durch. Nach dem Abtrennen der Lösung wird auf einem 50 Maschen-Drahtsieb zunächst mit Wasser und anschließend mit schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen. Der Siebrückstand wird getrocknet und gewogen.

Die gleichen Verfasser[3]) haben ein weiteres Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kunstfasern in Mischgeweben aus Baumwolle und anderen Pflanzenfasern ausgearbeitet, das auf der Beobachtung fußt, daß sich Kunstfasern in Zinn II-chlorid-Lösung beim Kochen innerhalb 1 Min. auflösen, während Baumwolle und andere Pflanzenfasern ungelöst bleiben. Zur Herstellung des Reagenses werden 2000 *g* trockenes Zinn II-chlorid in 1050 *ccm* Wasser gelöst und in die noch warme Lösung 80 *g* Zinkoxyd eingerührt; das Ganze wird anschließend 4 Stdn. lang auf dem Wasserbad erwärmt. Vor der Verwendung bleibt das Reagens 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wird dann durch Glaswolle filtriert; die auf ein spezifisches Gewicht von 1,835 eingestellte Lösung siedet bei etwa 135°.

Eine Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes von Seidenfasern haben S. Awirom und A. Tatarinowa[4]) ausgearbeitet. Die zu untersuchenden Proben werden mit einer alkoholischen Lösung eines Farbstoffes angefärbt. Als solche haben sich Alkannin, Sudan III

[1]) Ind. textile **56**, 491 und 534 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1293 (1940). — [2]) Boll. Assoc. ital. Chim. tess. colorist. **15**, 106 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3763 (1939). — [3]) Boll. Assoc. ital. Chim. tess. colorist. **15**, 111 (1939); durch Chem. Zentrbl **110**, II, 3763 (1939). — [4]) Seide (russ.) **9**, Nr. 7, 6 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1124 (1940).

und Buttergelb bewährt; sie sind hinsichtlich der Genauigkeit der erhaltenen Resultate untereinander völlig gleichwertig. Die erhaltenen Färbungen werden unter dem Mikroskop bei 350facher Vergrößerung mit einer Standardskala verglichen. Die Lösungen bereitet man, indem man 100 *mg* Farbstoff in 50 *ccm* 90%igem Alkohol kalt löst und die Lösung filtriert. Soll Sudan III zur Anwendung gelangen, so setzt man der alkoholischen Farbstofflösung noch 50 *ccm* chemisch reines Glycerin zu und filtriert nach zweitägigem Stehen. Buttergelb wird ebenfalls nach dem Lösen in Alkohol mit Glycerin versetzt, bleibt jedoch bis zum Filtrieren nur einen Tag stehen. L. Hänel.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Edith Kroupa.

Über die Mikrobestimmung von Kalium in der enzymatischen Histochemie berichtet B. Norberg[1]). Das Verfahren besteht in der Fällung als Kaliumchloroplatinat, Überführung in das Jodoplatinat und dessen Titration mit Thiosulfat und eignet sich für Kaliummengen von 10^{-5} bis $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ Millival, wobei die anwesende Natriummenge (bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Millival geprüft) die Bestimmung nicht zu beeinflussen scheint. Die höchstens etwa 100 *ccm* betragende und Kalium und Natrium als Chloride enthaltende Probe wird in ein entsprechend kleines Röhrchen aus Jenaer Normalglas[2]) mit einer 2—4 *cmm* fassenden Ausbuchtung im Boden oder mit konischer Spitze gebracht und mittels einer Handpipette[3]) mit 10 *cmm* etwa 0,02 m-Fällungsreagens (durch Lösen von 0,1 *g* $H_2PtCl_6 \cdot 4\,H_2O$ und Verdünnen auf 10 *ccm* bereitet und im Eisschrank wenigstens 1 Monat haltbar) versetzt. Man befestigt das Röhrchen in einem Metallstativ und dampft das Wasser bei 90—95° in einem elektrisch geheizten Thermostaten ab, wobei auch 1—2stündiges Erhitzen nach vollständiger Vertreibung des Wassers nicht schadet. Nach dem Erkalten werden zur Entfernung der überschüssigen Platinchlorwasserstoffsäure und des Natriumchloroplatinats unter Befeuchten der Röhrchenwände 100 *cmm* absoluter Äthylalkohol zugesetzt, worauf man mit einer 0,8 *mm* dicken Platinnadel 20—25 Sek. umrührt und die Nadel nach Abspülen mit 2 Tröpfchen (etwa 10 *cmm*) Alkohol entfernt. Man verschließt jetzt das Röhrchen mit einer Kappe aus weichem, glattem Gummi (Schlauchstückchen und Glasperle) und zentrifugiert nach Einsetzen in einen passenden Halter[4]) 5 Min. bei 2000 Umdr. je Minute (Radius 14 *cm*). Die klare Flüssigkeit wird mit Hilfe einer an einem Stativ befestigten Spezialpipette mit feiner capillarer Spitze (siehe Abb. 27) abgesaugt, wobei die gut beleuchtete Pipettenspitze durch ein Mikroskop (40fache Vergrößerung) beobachtet werden kann. Das Röhrchen wurde dazu auf

[1]) Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, 233 (1938); Mikrochimica Acta **1**, 212 (1937). — [2]) K. Linderstrøm-Lang und H. Holter, Compt. rend Lab. Carlsberg **19**, Nr. 4 (1931) und Ztschrft. f. physiol. Chem. **201**, 9 (1931). — [3]) K. Linderstrøm-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, 111 (1936). — [4]) K. Linderstrøm-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, 111 (1936).

dem Tischchen eines Titrationsstativs befestigt und dieses bis zum Eintauchen der Pipettenspitze in die Flüssigkeit gehoben. Man saugt mit Hilfe eines Gummischlauches über A mit dem Mund unter visueller Kontrolle ab, bis der Meniskus in die Ausbuchtung am Boden hinuntersinkt bzw. bei der konischen Form nur noch etwa 1 *mm* über dem Boden steht (das zurückbleibende Volumen muß weniger als 5 *cmm* betragen). Die Kontrolle mit dem Mikroskop ermöglicht die Erkennung lose schwimmender Niederschlagsteilchen, die in die Absaugpipette gelangen könnten. In diesem Fall wird das Absaugen unterbrochen und neuerlich zentrifugiert. Durch eine bei den Röhrchen mit Ausbuchtung auftretende dunkle Zone im untersten Teil wird die mikroskopische Beobachtung erschwert, kann aber nach Montieren des Röhrchens in einen Mantel mit einer geeigneten Flüssigkeit wie Alkohol trotzdem ausgeführt werden (siehe Abb. 28). Man wiederholt das ganze Waschverfahren, trocknet dann das Röhrchen $\frac{1}{2}$ Stde. bei 95° und löst den Niederschlag in 45 *cmm* einer kochend heißen Pufferlösung mit einem p_H-Wert von 6,98, die aus 4 *ccm* $\frac{1}{15}$ m-Kaliumdihydrogenphosphat-, 6 *ccm* $\frac{1}{15}$ m-Dinatriumhydrogenphosphatlösung und 90 *ccm* Wasser besteht. Die ersten Anteile der heißen Flüssigkeit werden mit einer Handpipette so auf den Niederschlag aufgeblasen, daß die Pipettenspitze ihn nicht berührt, während man den Rest an den Wänden entlang einbringt. Man verschließt das Röhrchen mit der Kappe, läßt 6—12 Stdn. stehen, fügt dann 15 *cmm* einer kein freies Jod enthaltenden 2 n-Kaliumjodidlösung (3,32 *g* reines KJ in 10 *ccm* Wasser gelöst und gegebenenfalls filtriert) zu, führt eine als Rührer dienende, mit Ferrum reductum gefüllte Glascapillare ein[1]) und rührt nach Verschließen mit der Kappe mit Hilfe eines Elektromagneten um. 30 Min. bis 24 Stdn. später kann mit 0,02 n-Thiosulfatlösung (0,496 *g* $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser gelöst) aus einer Mikrobürette titriert werden, wobei das weinrote Kaliumjodoplatinat zu einer grünen Verbindung reduziert wird und selbst als Indikator dient. Allerdings ist bei den hier in Frage stehenden Mengen ein Arbeiten in grünem Licht und der Vergleich mit einem wassergefüllten Röhrchen unerläßlich. Die grüne Beleuchtung schafft man sich durch Einfüllen einer Farblösung, die man aus 4 *ccm* einer Pufferlösung mit einem p_H-Wert von 6,36 (7,5 *ccm* $\frac{1}{15}$ m-Kaliumdihydrogenphosphat- + 2,5 *ccm* $\frac{1}{15}$ m-Dinatriumhydrogenphosphatlösung) und 6 *ccm* 0,04%iger wäßriger Bromthymolblaulösung bereitet (höchstens 1 Woche haltbar), in eine Küvette von 3 *mm* Schichtdicke, die man dann vor die Milchglasscheibe des Lämpchens am Titrationstisch

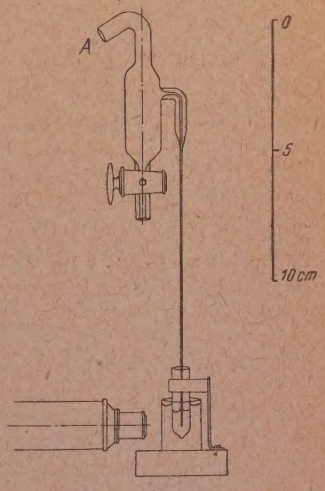


Abb. 28.

[1]) K. Linderstrøm-Lang und H. Holter, a. a. O.

bringt. Der Endpunkt der Reaktion wird durch Verschwinden der Rosafärbung angezeigt, so daß bei Betrachtung aus 25 *cm* Abstand Farbgleichheit mit dem Wasserröhrchen besteht. Bei 10 *cm* Abstand zeigt sich dann noch eine ganz schwache rosa Tönung, die bei Zugabe weiteren Thiosulfats verschwindet. Einige Minuten nach Beendigung der Titration tritt neuerliche Rotfärbung auf, weshalb man stets möglichst gleichartig in 3—5 Min. zu titrieren hat. Die Einstellung der Thiosulfatlösung geschieht vorteilhaft mit einer Kaliumchloridlösung bekannten Gehaltes, die wie beschrieben behandelt wird. Bei Titerstellung gegen Kaliumjodat u. a. sind die Titrationswerte mit dem Faktor 0,905 zu multiplizieren, da das Verfahren, wie aus zahlreichen Beleganalysen hervorgeht, konstant etwa 10% zu hohe Werte liefert. In vereinzelten Fällen ergeben sich allerdings durch kaliumhaltige oder jodausscheidende Verunreinigungen ganz fehlerhafte Werte, die in Serienanalysen aber leicht erkannt werden.

Gewebeproben werden wie bei K. Linderstrøm-Lang[1]) verascht, dann mit 3mal je 30—35 *cmm* Wasser in die Fällungsröhrchen gebracht und wie oben behandelt, wobei kleine Bariummengen nicht stören. Für Serien von histologischen Schnitten wird jeweils in einer Probe die Bestimmung von Kalium und in der zweiten Probe die Bestimmung von Natrium + Kalium nach K. Linderstrøm-Lang[2]) und die Ermittlung des Natriums aus der Differenz vorgeschlagen, was auch in einer Reihe von Beleganalysen mit kreisrunden Gefrierschnitten von 4,03 *mm* Durchmesser und 25 μ Dicke (zu jeder Bestimmung wurden zwei benachbarte Schnitte verarbeitet) durchgeführt wurde.

Der Fehler der Methode für reine Lösungen wird bei weniger als 10^{-4} Millival Kalium mit etwa $1—2 \cdot 10^{-6}$ Millival angegeben.

Edith Kroupa.

Eine Mikrobestimmung für Arsen wurde von A. E. How[3]) für physiologische Probleme ausgearbeitet, die eine Modifikation des Gutzeit-Verfahrens unter Verwendung eines imprägnierten Baumwollfadens darstellt und die Bestimmung von sehr kleinen Arsenmengen (bis 0,1 γ) mit einem wahrscheinlichen Fehler von 5% gestattet. Unter gewissenhafter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur, der beeinflussenden Faktoren sowie aller möglichen Fehlerquellen, wobei besonders bezüglich der zu verwendenden Legierung und der Herstellung und Anfärbung des vorgelegten Materials eingehende Untersuchungen ausgeführt wurden, wird schließlich folgende Methode angegeben:

Der Apparat besteht aus einem als Entwicklungsgefäß dienenden Pyrex-Proberöhrchen (23 zu 150 *mm*), dem zur Erreichung einer die Überführung des Arsens in die Wasserstoffverbindung und die Einstellung der gewünschten Temperatur fördernden Zirkulation der Flüssigkeit ein Glaskörper eingesetzt wird. Dieser besteht aus einem offenen Röhrchen, das in der unteren Hälfte etwas erweitert und nahe dem unteren Ende an einer Seite etwas eingezogen ist, um ein Stückchen Legierung, das in dieses Röhrchen eingebracht wird, in schräg aufrechter Lage halten zu

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 226 (1938).

können. Die Höhe dieses Einsatzröhrchens wählt man so, daß nach Beschickung mit einem Stückchen Legierung von 20 *mm* Länge und 8 *mm* Durchmesser beim Einsetzen in das beschriebene, 40 *ccm* Wasser enthaltende Entwicklungsgefäß der tiefste Punkt des Meniskus 4,0—4,5 *mm* über seinem oberen Rand liegt. Mittels eines durchbohrten Stopfens wird auf das Entwicklungsgefäß ein Aufsatzrohr (10 zu 65 *mm*) mit verjüngtem, eben durch den Stopfen reichenden Ansatz aufgesetzt, in das ein aus Organtin (cheesecloth) gerollter Pfropfen eingeschoben wird. In den Stopfen dieses Aufsatzrohres wieder ist ein Waschrohr gleicher Größe und äußerer Form eingesetzt, das eine durch Verlängerung des Ansatzrohres im Innern und eine darübergestülpte Glocke gebildete Gaswaschvorrichtung enthält. In dieses Waschrohr wird nun die zur Aufnahme des imprägnierten Fadens bestimmte Anordnung eingepaßt. Sie besteht aus einem die untere Hälfte darstellenden Rohr von 7,5 *mm* äußerem und 4,3 *mm* innerem Durchmesser und 60 *mm* Länge, an das oben ohne Verengung an der Ansatzstelle eine ebenso lange Capillare mit gleichem äußeren Durchmesser, aber 1,3 *mm* lichter Weite angeschmolzen ist, in die dann zur Bestimmung der Baumwollfaden eingezogen wird. Entwicklungsgefäß und Waschröhren werden bei der Bestimmung in ein Wasserbad von 30° getaucht (Wasserspiegel eben über der Glocke im Gaswäscher), während das zusammengesetzte oberste Röhrchen vollständig von einem eng passenden, mit Wasser auf 25° gehaltenen Kupfermantel umgeben ist. Zur Wasserstoffentwicklung wird eine Legierung verwendet, die unter Berücksichtigung des ursprünglichen Eisengehaltes des verfügbaren Zinkmaterials aus 99,5 Teilen Zink, 0,5 Teilen Zinn, 0,01 Teilen Blei und 0,0028 Teilen Eisen hergestellt wird. Man gießt mit Hilfe einer Kohlenform Stangen von 8 *mm* Durchmesser, schneidet diese in 20 *mm* lange Stücke und ätzt sie 5 Min. mit im Verhältnis 1:3 verdünnter Salzsäure an. Nach Waschen und Trocknen werden sie in einem Schliffgefäß aufbewahrt und bei Gebrauch nur mit der Pinzette angefaßt. Die Herstellung der imprägnierten Baumwollfäden ist eine sehr wichtige Operation und wird vom Verfasser eingehend beschrieben. Das Material wird locker mit regelmäßigen Abständen in einer Lage um ein Glasrohr gewunden, in einem Zylinder mit 5%iger (bzw. für Bestimmung geringster Arsenmengen mit 0,25%iger) alkoholischer Sublimatlösung 15—20 Stdn. getränkt, ohne daß der Faden die Zylinderwand berührt, dann in einer einfachen Wringmaschine laufend abgepreßt und im Dunkeln getrocknet. Man schneidet nun 18—20 *cm* lange Stücke ab und bewahrt sie ebenfalls im Dunkeln in einem gut verschlossenen Glasgefäß auf.

Zur Untersuchung organischen Materials wird eine Probe in einem 12 *ccm* fassenden Mikro-Kjeldahlkölbchen aus arsenfreiem Glas mit 6 *ccm* einer Mischung aus 1 Teil 60%iger Perchlorsäure, 1 Teil konz. Salpetersäure und 4 Teilen konz. Schwefelsäure bei Anwesenheit von 2 Glasperlen (arsenfrei, 5 *mm* Durchmesser) bzw. bei Mengen unter 4 γ Arsen in einem Quarzröhrchen (23 zu 150 *mm*) bis zum Auftreten von Schwefeldämpfen aufgeschlossen und danach weitere 5 Min. erhitzt, wobei eine sehr hellgelbe Lösung entsteht. Diese führt man nach dem Abkühlen

unter 3—4maligem Nachspülen mit Wasser in ein 50 *ccm* fassendes Erlenmeyerkölbchen über, bringt auf 15 *ccm* und setzt nach Erkalten 0,1 *g* Natriumhydrogensulfit zu. Unter Verschluß mit einer Glaskugel hält man 30 Min. in einem Wasserbad bei 80—85°, kocht anschließend 2—3 Min. (bis zur Entfernung des Schwefeldioxyds) und bringt die Lösung unter Ergänzen auf 40 *ccm* in das Entwicklungsgefäß (bei Vorliegen einer sofort verwendbaren ArsenIII-lösung verdünnt man die Probe im Entwicklungsgefäß auf 36 *ccm* und fügt 4 *ccm* konz. Schwefelsäure zu). Während man nun die Lösung im Wasserbad von 30° innerhalb von 15—20 Min. auf die erforderliche Temperatur einstellt, werden die Aufsatzröhrchen vorbereitet, indem man in den Gaswäscher 5 Tropfen destilliertes Wasser bringt, den Organtinpfropfen mit 5 Tropfen 2 n-Bleiacetatlösung (mit Essigsäure angesäuert) befeuchtet und einen präparierten Faden unter Ansaugen (mit einer Vakuumleitung am capillaren Ende) in das Capillarrohr einzieht. Der Faden soll danach aus der Capillare etwa 1 *cm* und am unteren Ende aus dem weiteren Rohr etwa 3—4 *cm* vorstehen. Dort schneidet man 2 *cm* ab, zieht den Faden oben aus der Capillare, bis das frisch abgeschnittene Ende 1 *cm* über der Ansatzstelle der Capillare liegt und schneidet oben glatt ab. Das so beschickte Röhrchen wird nun mittels eines Stopfens auf dem oberen Waschröhrchen befestigt und das ganze Aufsatzaggregat auf das Entwicklungsgefäß montiert, nachdem man das beschriebene Einsatzrohr mit einer Stange der Legierung beschickt und unmittelbar vorher in die saure Arsenlösung eingesenkt hat. Man stellt die Temperaturen wie erwähnt ein und läßt die Wasserstoffentwicklung 45 Min. in Gang. Danach wird der verfärbte Baumwollfaden aus der Capillare gezogen und für einen Augenblick in 2%ige Lösung von Silbernitrat in im Verhältnis 1:10 verdünntem Ammoniak getaucht. Die Verfärbung wird nun auf heller Unterlage genauestens vermessen und der Arsengehalt aus ihrer Länge an Hand einer Standardkurve abgelesen.

Zahlreiche Testversuche unter Verwendung von 0,25%iger Quecksilberchloridlösung bei Arsenmengen unter 4 γ und einer 5%igen Lösung für 5—100 γ Arsen zeigen sehr gute Resultate mit der eingangs erwähnten maximalen Abweichung von 5%. Unter Verwendung der beschriebenen Legierung übersteigt der wahrscheinliche Fehler bei 0,1—3 γ Arsen für Einzelbestimmungen im allgemeinen 3% nicht. Allerdings zeigen die für den betreffenden Bereich angefertigten Eichkurven eine geringe Richtungsänderung und gehen nicht durch den Koordinatenursprungspunkt, was besonders für die kleinen Werte einen höheren wahrscheinlichen Fehler bedingt. Der mittlere Ablesungsfehler bei der Vermessung darf trotz eines schwachen Abblassens 0,01 *cm* nicht übersteigen, und bei Verfärbungen unter 1 *cm* Länge empfiehlt sich außerdem die Ausführung von etwa fünf unabhängigen Ablesungen. Mit der sehr reinen Zinklegierung kann man 0,01 γ Arsen eben noch erkennen. Bei dem Verfahren ist jedenfalls strengste Einhaltung der einmal festgelegten Bedingungen und sorgfältigste Vorbereitung der nötigen Hilfsmittel unbedingt erforderlich. Edith Kroupa.